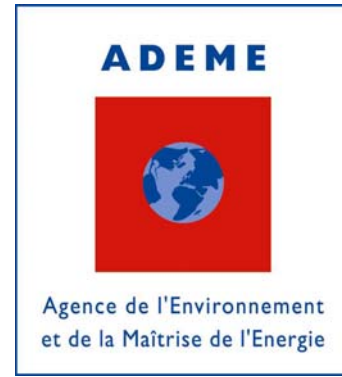


Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?



**RECYCLAGE AGRICOLE DES DECHETS ORGANIQUES DANS
LES SOLS TROPICAUX (ÎLE DE LA REUNION) : QUEL IMPACT
SUR LES TRANSFERTS D'ELEMENTS TRACES METALLIQUES ?
AGRICULTURAL RECYCLING OF ORGANIC WASTES IN
TROPICAL SOILS (REUNION ISLAND) : WHICH IMPACT ON
THE TRANSFERS OF HEAVY METALS?**

Programme **GESSOL**
Rapport de fin de contrat

CIRAD, UR Risque
Environnemental lié au
Recyclage, Station de La
Bretagne, BP 20
97408 SAINT DENIS
Emmanuel Doelsch
Europole de l'Arbois, BP 80
13545 Aix-en-Provence

Date : 20/06/2008

N° de contrat : 0475C0013
Date du contrat : 22/12/2004

TABLE DES MATIERES

Synthèse	3
Résumés	14
Rapport scientifique	16
Annexe : Textes des publications.....	49

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

SYNTHESE

RECYCLAGE AGRICOLE DES DECHETS ORGANIQUES DANS LES SOLS TROPICAUX (ILE DE LA REUNION) : QUEL IMPACT SUR LES TRANSFERTS D'ELEMENTS TRACES METALLIQUES ?

GESSOL

Nom du responsable scientifique du projet

Emmanuel Doelsch

Noms des autres partenaires scientifiques bénéficiaires

Isabelle Basile-Doelsch

Jean-Yves Bottero

Patrick Cazevieille

Claire Chevassus-Rosset

Frédéric Feder

Jean-Marie Garnier

Jean-Paul Gaudet

Samuel Legros

Clément Levard

Armand Masion

Géraud Moussard

Stéphane Moustier

Jérôme Rose

Hervé Saint-Macary

En français

CONTEXTE GENERAL

Les questions scientifiques abordées dans le cadre de ce projet sont issues de plusieurs spécificités de l'île de La Réunion. Cette région est marquée par une forte croissance démographique qui se traduit par une intensification des activités agricoles, industrielles et urbaines. Il en découle une augmentation de la production de déchets. Le gisement des matières organiques épandables à La Réunion est estimé à 903 000 tonnes. Les effluents d'élevage (633 000 tonnes) constituent le premier gisement de produits organiques, et l'on envisage un accroissement de près de 30 % de ces effluents, en l'espace de 10 ans. Le défi posé à l'agriculture par le problème des effluents d'élevage est bien réel, car les possibilités de valorisation sont limitées par un ensemble de contraintes, liées en particulier aux fortes contraintes topographiques et au mitage important et croissant du territoire. Si les composts ne représentent qu'une faible proportion du gisement des matières organiques épandables à La Réunion (environ 2600 tonnes), il s'agit néanmoins d'une filière en plein essor. En effet, la quasi-totalité des communes réunionnaises prévoient à court terme de se doter de plate-forme de compostage afin de faire face à l'augmentation de la production de déchets verts.

L'évolution pédogénétique des sols de La Réunion est contrôlée par le gradient climatique et l'orographie de l'île. Les 60000 ha de sols cultivés se répartissent en 6 sous classes de sols de la façon suivante : 34,8 % d'andosols, 22,8 % d'andosols perhydratés, 16,5 % de sols bruns andiques, 12,9 % sols bruns ferrallitiques, 12,6 % de sols ferrallitiques et 0,4 % de sols vertiques. Les sols réunionnais cultivés sont acides ($4,5 < \text{pH} < 6,5$) et riches en éléments traces métalliques (ETM). Les concentrations sont supérieures à celles rencontrées à l'échelle de la planète particulièrement pour Cr, Cu, Ni et Zn (Tableau 1). Les travaux conduits sur les sols réunionnais soulignent leurs spécificités physiques, chimiques et un fonctionnement différent de celui des sols de climat tempéré (Morvan et al., 2002).

Tableau 1 : comparaison des concentrations en ETM (mg.kg-1) des sols réunionnais (Doelsch et al., 2006d) et des sols mondiaux (Kabata-Pendias and Pendias, 2001)

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
Réunion (N=97)	0,19	310	63,3	0,23	211	159
Sols Monde	0,53	54	25	<0,1	22	64

L'insularité impose de protéger avec une grande attention les différents compartiments sol et eau qui ne sont pas ou peu renouvelables. Parmi les modes de gestion des déchets, le recyclage agricole permet la valorisation de déchets organiques d'origines variées : agricole (lisiers, fumiers, fientes), urbaine (boues de station d'épuration, composts) et agro-industrielle (vinasses). Le recyclage agricole permet l'apport de produits possédant une valeur fertilisante pouvant se substituer aux engrais traditionnels, d'améliorer les propriétés physiques des sols cultivés comme la texture, la porosité ou l'infiltrabilité, le développement de l'activité de la microflore et de la faune du sol. Or, jusqu'à présent, les études conduites à La Réunion dans le cadre du recyclage des déchets organiques ont essentiellement consisté à caractériser leurs propriétés agronomiques. Aucune étude de l'impact environnemental lié à la présence des ETM dans les sols et les produits épandus n'a été entreprise.

Les concentrations élevées des sols de La Réunion en ETM ne favorisent a priori pas la généralisation du recyclage agricole des déchets organiques. En effet, 80% des sols étudiés présentent des teneurs en Ni supérieures à la valeur seuil fixée par l'arrêté du 8 janvier 1998

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

(55 % des sols étudiés pour Cr) limitant fortement le développement de l'utilisation des boues de STEP en agriculture. En ce qui concerne les autres déchets organiques, il n'existe pas de prescription législative limitant leur utilisation en agriculture en fonction des concentrations en ETM des sols. Néanmoins, afin de préserver les ressources sols et eaux qui sont fortement sollicitées dans un contexte insulaire où la surface cultivable est limitée, il est primordial d'évaluer l'impact de pratiques agricoles telles que l'épandage de déchets organiques sur des sols naturellement riches en ETM. Ces pratiques agricoles modifient de manière importante l'état d'équilibre géochimique et biologique du milieu en affectant : le stock et la dynamique de la matière organique ; les flux hydriques ; la composition et les propriétés physico-chimiques (pH, Eh, etc) des solutions du sol ; les propriétés physiques du sol (texture, porosité, infiltrabilité, etc.) ; les populations de la microfaune comme de la macrofaune. L'ensemble de ces évolutions est susceptible de modifier la spéciation des ETM et il est fondamental d'évaluer les risques de transferts de ces éléments entre les différents compartiments environnementaux.

OBJECTIFS GENERAUX DU PROJET

A l'heure actuelle, peu de moyens sont consacrés à l'évaluation et à la gestion des risques liés au recyclage agricole de déchets en milieu tropical où les conditions climatiques, hydrologiques et pédologiques sont particulières. La pérennisation de telles pratiques agricoles est fortement liée à la préservation des ressources naturelles au premier rang desquelles viennent le sol, élément récepteur, transformateur et redistributeur et l'eau, élément vecteur des potentiels contaminants. Or, l'insularité, qui est synonyme de surfaces cultivables limitées, de ressources en eau particulièrement sensibles aux pollutions, impose afin de maîtriser et limiter l'impact environnemental du recyclage des déchets organiques. Pour cela, il est nécessaire de déterminer et quantifier les effets des processus liés aux épandages agricoles. Dans le cadre de ce projet, l'impact de l'épandage de déchets organiques sur la spéciation et le transfert des ETM présents dans les sols réunionnais est étudié. Il s'agit de :

1. déterminer la spéciation des ETM des sols de La Réunion et son évolution suite à l'apport de déchets organiques ;
2. quantifier la mobilité des ETM entre les différents compartiments : sol, plante, eau et sous-sol ;
3. conceptualiser et modéliser les transferts des ETM afin de disposer d'outils de description et de prédiction.

Les mécanismes bio-physico-chimiques sont étudiés à différentes échelles spatio-temporelles : du colloïde à la parcelle de terrain, et de la minute à l'année. A l'échelle intermédiaire (colonne de sol au laboratoire, dm^3) et en conditions dynamiques (écoulement d'eau), les mécanismes sont identifiés et hiérarchisés par comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation.

QUELQUES ELEMENTS DE METHODOLOGIE (ET EVENTUELLES DIFFICULTES RENCONTREES)

Les mécanismes étudiés, de nature très diverses, sont d'ordre géochimique (adsorption, absorption et complexation avec des ligands organiques), biologique (évolution des produits dégradables, activité d'une plante) et physique (transferts). Les interactions entre les nombreuses composantes de ces mécanismes sont complexes et il est indispensable de les intégrer dans un modèle ; celui-ci peut alors jouer le rôle d'outil de compréhension des mécanismes étudiés d'une part et d'outil de prédiction d'impacts sur les sols, les nappes et les plantes d'autre part.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Le modèle doit donc être une plate-forme de calcul à base bio-géochimique couplée à un module de transfert et d'extraction par la plante. Le modèle PHREEQC (U.S. Geological Survey) possède une grande flexibilité : il est possible d'y rajouter des espèces biologiques opérant comme des sources ou des puits (plantes) ; d'y intégrer des formalismes réactionnels cinétiques ; de prendre en compte les réactions entre les sites d'échanges et les éléments majeurs, les réactions de complexation de surface et surtout de coupler ces processus bio-géochimiques aux transferts diffusifs ou advectifs et dispersifs en 1-D afin de modéliser les mécanismes régissant le devenir des produits. Cependant, ce modèle, purement mécaniste, ne prend pas en compte directement, par exemple, la dégradation des matières organiques exogènes. En revanche, le modèle intègre parfaitement l'évolution des conditions physico-chimiques (Eh et pH) et de composition chimique (matière organique, éléments majeurs) en reconsidérant les équilibres thermodynamiques correspondants à un pas de temps défini.

Afin de pouvoir renseigner, évaluer et caler cet outil descriptif de la réactivité et des transferts des ETM dans les sols et les eaux, le projet est structuré en trois volets complémentaires :

- un volet géochimie-réacteur statique qui définit les propriétés et les caractéristiques des matières organiques vis à vis des ETM (nature, propriétés des complexes organo-minéraux, etc.). Plus spécifiquement, une partie des expériences en batch renseignent le modèle sur les paramètres essentiels définissant les interactions bio-géochimiques entre les phases minérales et aqueuses (capacités d'échange, de sorption/désorption, de complexation, de précipitation et leurs cinétiques biochimiques), qui se manifestent lors de l'introduction de déchets dans les sols.
- un volet transfert-colonne de sol qui définit et prend en compte les paramètres hydrodynamiques des sols (perméabilité, diffusivité, etc.) et suit, au cours du temps, les couplages dynamiques entre la réactivité bio-géochimique des éléments, les cinétiques physiques et les transferts. Pour cela, les expériences en colonnes de sol permettent de contrôler et de suivre en continu l'évolution du régime hydrique du sol ainsi que les propriétés géochimiques des eaux. Ce travail est primordial pour la compréhension des couplages dynamiques, le paramétrage et le calage du modèle, et in fine pour la prédiction des flux d'ETM.
- un volet étude in situ-évaluation du modèle qui consiste en une confrontation des résultats de modélisation avec les mesures de terrain, afin de tenter une évaluation de la robustesse du modèle en conditions in situ (hétérogénéités spatiale et temporelle, incertitude et faible nombre de données).

RESULTATS OBTENUS

Pour chacun des volets expérimentaux de ce projet, plusieurs couples sol/déchet organique sont étudiés. Leur sélection repose sur l'analyse des spécificités de l'île de la Réunion :

- Trois unités pédologiques ont été choisies afin de constituer une séquence pédogénétique typiquement observée à La Réunion possédant des propriétés (minéralogie et concentration en ETM) contrastées.
- Le gisement des déchets organiques de La Réunion est marqué par l'importance des lisiers de porc (180000 t/an, données MVAD, 2000) et la production croissante des composts de déchets verts (2600 t/an, données MVAD, 2000). Ces deux produits possèdent en outre des dynamiques de minéralisation et des concentrations en ETM différentes.

Cette sélection représente 6 couples sol-déchet organique. Les ETM étudiés dans le cadre de ce projet sont : Cr, Cu, Ni, Pb et Zn en raison de leurs fortes occurrences dans les sols et les déchets organiques de la Réunion.

I. Volet géochimie-réacteur statique

Afin d'étudier l'impact du recyclage agricole des déchets organiques en milieu tropical sur la spéciation et les transferts d'éléments traces métalliques, trois sols ont été sélectionnés sur l'île de La Réunion : un cambisol andique, un andosol silique et un ferralsol. Leurs minéralogies, pH et charges de surface ont été caractérisés. Ces propriétés mettent en exergue les spécificités des andosols telles que les charges de surfaces positives ou la présence minéraux pseudo-cristallisés (allophane - imogolite).

L'étude de la spéciation des ETM, c'est-à-dire des formes sous lesquelles on trouve ces éléments (forme libre, liée plus ou moins intimement à la matrice minérale) de ces sols a été conduite en utilisant deux protocoles d'extraction chimique. Quel que soit le protocole utilisé, nous avons montré que la fraction échangeable représente la plus petite fraction des ETM étudiés (Cr, Cu, Ni et Zn) et que la fraction résiduelle est la plus importante.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur l'identification des phases minérales porteuses de Cr et Ni dans l'andosol en utilisant des techniques spectroscopiques basées sur l'interaction entre Rayons X et la matière. Il ressort de notre étude que 60 % du chrome se trouve dans les minéraux primaires (olivines) c'est-à-dire des minéraux initialement présents dans la roche à partir de laquelle l'andosol s'est formé. L'altération de ces phases primaires a conduit à la formation de différents minéraux de type oxyhydroxydes qui représentent 21 % du chrome total. Enfin nous avons montré que 13% du Cr total est engagé dans une liaison avec de la matière organique.

L'une des particularités des andosols réside dans la présence en abondance d'aluminosilicates cristallisés à très courte distance, communément appelés « imogolite » et « allophane » dont la taille varie de quelques nanomètres à 100 nm. La structure de ces « nano-minéraux » leur confère de très grandes surfaces spécifiques ($\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi que de fortes capacités d'échanges cationique et anionique. Ces propriétés expliquent leur important potentiel d'adsorption des espèces chargées présentes dans les sols que ce soit la matière organique du sol ou des métaux lourds. Pour le nickel, nous avons montré que la quasi-totalité (76 %) de cet élément est lié aux imogolites. Ces nano-tubes d'aluminium et de silicium présentent des lacunes dans lesquelles vient s'insérer le nickel.

L'ensemble des résultats qui concernent la spéciation des ETM dans les sols sont cohérents entre eux quelque soit la méthode utilisée (extraction chimique séquentielle ou techniques

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

spectroscopiques). En effet, ils permettent de montrer que malgré les concentrations élevées en ETM des sols réunionnais, les ETM ne sont pas ou peu mobiles et biodisponibles.

Nous avons également étudié la spéciation de Cu et Zn au sein d'un lisier de porc en utilisant une méthode d'extraction chimique ainsi qu'un protocole de séparation granulométrique couplée à une méthode spectroscopique (IRTF). Tout d'abord, 75 % de Zn et 78 % de Cu se retrouvent dans la fraction où les éléments ont une taille comprise entre 0,45 µm et 20 µm. Cette étude a permis de calculer que 40 % de Zn était lié à la matière organique, 39 % sous forme d'hydroxyde de Zn et 20 % sous forme de sulfures. Cette dernière forme est pour la première fois à notre connaissance mise en évidence dans les lisiers de porc. Elle peut s'expliquer soit par précipitation de sphalérite (ZnS) en raison des conditions anoxiques qui règnent dans une fosse à lisier (Eh=-150 à -500 mV, pH=8), soit par l'intervention de bactéries sulfato-réductrices qui ont la propriété de précipiter des sulfures de zinc. Pour Cu, nous montrons que cet élément interagit essentiellement avec les oxydes et la matière organique.

Dans le cadre d'une étude conduite avec la MVAD, nous avons montré que les concentrations en ETM des composts de déchet vert de La Réunion pouvaient s'expliquer par la présence de résidus de terre « collés » sur les végétaux. En effet, il suffit de 3 % de terre en volume pour expliquer les fortes teneurs en Cr et Ni mesurées dans les composts réunionnais. Autrement dit, la spéciation des ETM des composts est identique à celle des sols que nous avons étudiés.

Les incubations entre ces sols et ces déchets (lisier de porc et compost de déchet vert) ont permis de définir l'évolution des paramètres physico-chimiques au cours du temps ainsi que les coefficients de minéralisation des différents couples étudiés.

Les deux déchets présentent des cinétiques de minéralisation très différentes, le compost riche en molécules humifiées est peu minéralisable par rapport au lisier de porc. Par contre, résultat plus inattendu, les trois sols présentent des réactivités et des coefficients de minéralisation différents. En effet, les résultats permettent de penser que les constituants amorphes (imogolite, allophane) de l'andosol créent une protection d'une fraction de la matière organique vis-à-vis des microorganismes. Malgré des évolutions importantes des propriétés physico-chimiques (acidification et augmentation de la salinité), nous n'avons pas détecté d'augmentation de la fraction échangeable des ETM au cours des incubations. Autrement dit, la minéralisation de la MO des déchets organiques ne se traduit pas par le relargage d'une quantité d'ETM significative, ou si ce phénomène a lieu les ETM sont rapidement piégés par les phases minérales ou organiques présentes dans le sol.

D'un point de vue statique, l'incorporation de déchet de type compost ou lisier de porc ne se traduit pas par une augmentation de la fraction échangeable des ETM.

II. Volet transfert-colonne de sol

Nous avons évalué l'impact de l'épandage d'un lisier de porc sur un nitisol réunionnais en utilisant un dispositif de colonnes de sol. Au niveau de la dynamique de transfert des éléments chimiques apportés en quantité non négligeable que sont Ca, K, P, Cu et Zn (avec respectivement 5,5 %, 7,9 %, 7,3 %, 17 % et 9 % du stock initial dans les 15 premiers centimètres du sol), nous pouvons noter des différences significatives. Ainsi, il semble que P ainsi que Cu et Zn interagissent très fortement avec les premiers centimètres du sol puisque nous n'observons pas de différences entre les colonnes (traitées et non traitée) au niveau de la concentration de ces trois éléments dans les solutions de sol prélevées. À l'inverse, K, Ca et Na interagissent avec le sol mais aussi entre eux (dans le sens où il se produit une compétition pour être adsorbé et désorbé du sol). De plus, le fait de retrouver Ca et Na en quantité non

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

négligeable dans les eaux de percolation est à prendre en compte. Il en est de même avec les anions que sont NO_3 et Cl qui interagissent également avec le sol mais qui ont surtout un impact au niveau des eaux de percolation.

Un bilan de masse réalisé au terme de l'expérimentation en colonnes montre que 100% de Cu et Zn apportés par le lisier sont immobilisés dans les dix premiers centimètres de sol. Autrement dit, ils ne sont pas entraînés malgré l'important lessivage auxquelles ont été soumises les colonnes de sol (équivalent de 2 saisons des pluies).

III. Volet Etude In-situ

Le site expérimental se situe aux Colimaçons dans les hauts de l'Ouest de La Réunion. La parcelle cultivée est divisée en deux parties afin d'y appliquer deux traitements : le premier traitement avec apport de lisier (Parcelle Lisier) et le deuxième traitement sans apport de lisier (Parcelle Témoin). Entre 2001 et fin 2007, la quantité totale de lisier de porc apporté sur la parcelle est de 9400 litres pour 589 m^2 , soit environ 16 l.m^{-2} . En tenant compte des concentrations en Zn et Cu des lisiers, ceci représente un apport de 0,32 g.m^{-2} de Zn, 0,18 g.m^{-2} de Cu, et 800 unités d'azote par hectare.

Les parcelles (Lisier et Témoin) sont équipées afin de pouvoir quantifier en continu le bilan hydrique. Le prélèvement de solution de sol, une fois par semaine au cours de deux saisons des pluies, a permis d'évaluer le flux d'élément drainé à 60 cm de profondeur.

Contrairement aux nitrates, par exemple, qui migrent progressivement, les analyses des solutions du sol et leur cumul sur de grandes périodes n'ont pas montré de flux de Cu et de Zn significatifs pour la parcelle ayant reçu les épandages de lisier de porc. Il semble qu'ils n'ont pas migré en profondeur et qu'ils sont restés en surface. Nous observons effectivement une augmentation significative des concentrations en Cu de la parcelle lisier (couche 0-20 cm) par rapport à la parcelle témoin. Pour le zinc, nous observons également une augmentation (mais celle-ci n'est pas significative du point de vue statistique en raison de la forte variabilité spatiale des teneurs en Zn sur les parcelles).

Comme pour l'expérimentation en colonne de sol, les expérimentations in-situ indiquent que l'épandage de lisier de porc se traduit par une accumulation de Cu et Zn dans les premiers centimètres du sol.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

IMPLICATIONS PRATIQUES, RECOMMANDATIONS, REALISATIONS PRATIQUES, VALORISATION

- Implications pratiques :

Malgré les concentrations élevées en ETM des sols de La Réunion, l'étude de leur spéciation (forme chimique sous laquelle ils sont présents et qui conditionne leur réactivité) montre qu'ils sont surtout présents sous des formes peu mobiles et peu biodisponibles. De plus ces éléments ne sont pas mobilisés lors de l'application d'un déchet organique de type lisier de porc ou compost de déchet vert.

Les résultats de ce projet Gessol sont tout à fait concordants avec une étude réalisée sur les sols de la Communauté Intercommunale Réunion Est (CIREST), en perspective d'une demande de dérogation à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration que nous venons de finir. Comme de nombreux sols agricoles, développés sur des matériaux volcaniques du Piton des Neiges et du Piton de la Fournaise, présentent des teneurs en nickel, chrome et cuivre supérieures aux valeurs seuils, l'épandage des boues ne peut donc être autorisé sur ces sols sans un contrôle de la mobilité et de la phytodisponibilité de ces ETM. Nous avons montré que la mobilité et la phytodisponibilité des éléments Cr, Ni et Cu est faible et qu'une demande de dérogation est donc envisageable.

Autrement dit, les concentrations élevées et naturelles en ETM des sols de la Réunion, ne doivent pas constituer un frein à la mise en place du recyclage agricole de déchet organique.

- Recommandations et limites éventuelles :

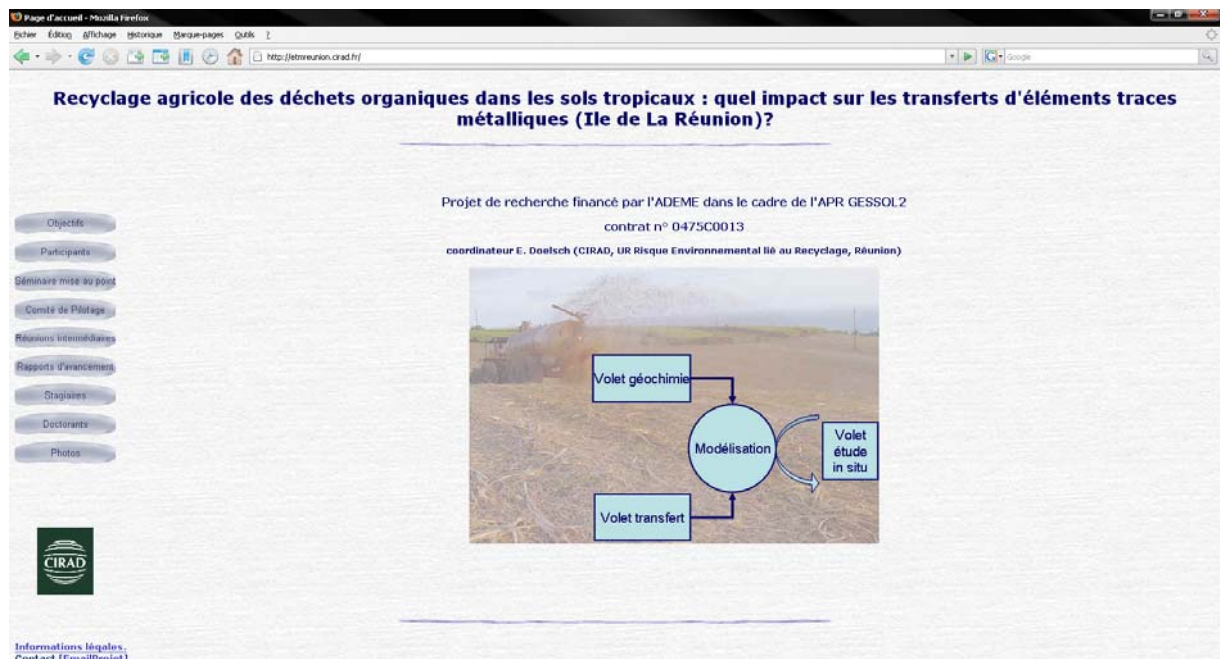
Par contre, nous avons également montré au cours de ce projet que les ETM apportés avec les déchets organiques (ici, le lisier de porc) s'accumulent dans les premiers centimètres de sol. A court terme (c'est-à-dire sur 2 saisons des pluies), nous n'avons mesuré aucune mobilité de ces éléments.

Autrement dit, l'épandage de déchet organique riche en ETM se traduit par une augmentation significative des concentrations en ETM dans les premiers centimètres de sol. Ceci pourrait à plus long terme affecter la production agricole en raison de problèmes liés à la phytotoxicité des ETM. Afin d'éviter ces éventuels problèmes, une réglementation sur l'épandage des lisiers de porcs (qui pourrait être proche de celle qui régit l'épandage des boues d'épuration) semble être utile.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- Réalisations pratiques et valorisation :

Un site internet du projet a été créé : <http://etmreunion.cirad.fr/> sur lequel de nombreuses informations (rapports, transparents, photographies) sont disponibles.



PARTENARIATS MIS EN PLACE

Nom	Organisme	Equipe/Laboratoire
Emmanuel Doelsch Hervé Saint-Macary Frédéric Feder Géraud Moussard		UPR 78 Station de La Bretagne BP 20 97408 SAINT DENIS
Antoine Findeling Claire Chevassus-Rosset Patrick Cazevielle		UPR 78 Avenue Agropolis 34398 MONTPELLIER Cedex 5
Isabelle Basile-Doelsch		IRD, UMR 161 LSTUR, BP 172 97492 SAINTE CLOTILDE
Jean-Yves Bottero Jean-Marie Garnier Armand Maslon Jérôme Rose Stéphane Moustier		CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université Aix-Marseille III, Europole de l'Arbois BP 80 13545 AIX-EN-PROVENCE Cedex 4
Jean-Paul Gaudet		LTHE, UMR 5564 BP 53 38 041 GRENOBLE Cedex 9
Virginie Van de Kerchove		MIVAD, Chambre d'Agriculture de la Réunion 24, rue de la Source - B.P. 134 97 463 Saint-Denis CEDEX
Isabelle Bracco-Fabulet	DAF	Direction de l'Agriculture et de la Forêt Parc de la Providence 97489 Saint-Denis CEDEX
Jean-Michel Lafond		DIREN 23, rue de Paris 97400 SAINT-DENIS-DE-LA-REUNION
Antonio Bispo		ADEME Département Gestion Biologique et Sols 2, Square Lafayette B.P. 90406 49004 ANGERS

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

LISTE DES OPERATIONS DE VALORISATION ISSUES DU CONTRAT (ARTICLES DE VALORISATION, PARTICIPATIONS A DES COLLOQUES, ENSEIGNEMENT ET FORMATION, COMMUNICATION, EXPERTISES...)

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	
Publications scientifiques parues	<p>Doelsch, E. et al., 2006. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. Environmental Science & Technology, 40(24): 7602-7608.</p> <p>Doelsch, E., Moussard, G. and Saint Macary, H., 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures. Geoderma, 143(1-2): 168-179.</p> <p>Levard, C. et al., 2008. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube. Journal of American Chemical Society, 130(18): 5862-5863.</p>
Publications scientifiques à paraître	
Publications scientifiques prévues	<p>Probing the Zn speciation in pig slurry via a combination of sequential extraction, size fractionation and X-Ray absorption Spectroscopy S. Legros^{1*}, E. Doelsch¹, A. Masion², J. Rose², O. Proux³, J-L. Hazemann⁴, H. Saint-Macary⁵ and J-Y. Bottero²</p> <p>Probing the Cu speciation in pig slurry via a combination of sequential extraction, size fractionation and X-Ray absorption Spectroscopy S. Legros^{1*}, E. Doelsch¹, A. Masion², J. Rose², O. Proux³, J-L. Hazemann⁴, H. Saint-Macary⁵ and J-Y. Bottero²</p> <p>Growth mechanisms of self-assembly aluminogermanate nanotubes of highly monodisperse diameter size. Clément Levard^{†*}Δ, Jérôme Rose[†]Δ, Armand Masion[†]Δ, Emmanuel Doelsch[‡], Antoine Thill, Perrine Maillet, Olivier Spalla, Fabio Ziarelli, Luca Olivi[#], Andrea Cognigni[#], Olivier Grauby^{††}, Jean-Yves Bottero[†]Δ.</p> <p>Ni speciation within an andosol: an original lab approach Clément Levard^{†*}Δ, Emmanuel Doelsch[‡], Jérôme Rose[†]Δ, Armand Masion[†]Δ, Isabelle Basile-Doelsch[†]Δ, Olivier Proux, Jean-Louis Hazemann, Daniel Borschneck[†]Δ, Jean-Yves Bottero[†]Δ.</p> <p>Short-term effect of organic wastes incubation on</p>

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

	heavy metal behavior in tropical soils Emmanuel Doelsch, Armand Masion, Olivia Wojciechowicz, Géraud Moussard and Claire Chevassus-Rosset
COLLOQUES	
Participations passées à des colloques Participations futures à des colloques	
THESES	
Thèses passées	
Thèses en cours	Thèse de Clément Levard, soutenance prévue fin 2008 Rôle des nano-particules naturelles dans le transfert des métaux dans les andosols de l'île de La Réunion Thèse de Samuel Legros, soutenance prévue fin 2008 Impact environnemental de l'épandage de déchets organiques sur les sols réunionnais : spéciation et modélisation du comportement des éléments traces métalliques (ETM).
ARTICLES DE VALORISATION-VULGARISATION	
Articles de valorisation parus Articles de valorisation à paraître Articles de valorisation prévus	
AUTRES ACTIONS VERS LES MEDIAS	
Actions vers les médias (interviews...) effectuées	Création et animation d'un site internet présentant la démarche et les résultats du projet : http://etmreunion.cirad.fr/
Actions vers les médias prévues	
ENSEIGNEMENT - FORMATION	
Enseignements/formations dispensés Enseignements/formations prévus	
EXPERTISES	
Expertises menées Expertises en cours Expertises prévues	
METHODOLOGIES (GUIDES...)	
méthodologies produites méthodologies en cours d'élaboration méthodologies prévues	
AUTRES	
Précisez...	

RESUMES

En français

RESUME

Face à l'augmentation de la production de déchets dans les régions ultra périphériques insulaires comme La Réunion, il est demandé aux décideurs politiques et aux scientifiques de proposer des solutions de valorisation pérennes. Le recyclage agricole est une de ces solutions. Elle suppose, cependant, une bonne appréciation des impacts environnementaux de cette pratique. La présence en quantité élevée à l'état naturel d'ETM dans les sols de La Réunion soulève un problème spécifique : l'épandage de déchets organiques ne risque-t-il pas de conduire à des transferts des ETM des sols vers les nappes ? En milieu tropical, les éléments pour répondre à cette question manquent. Dans le cadre de ce projet, nous avons évalué l'impact de l'épandage de déchets organiques sur la spéciation et le transfert des éléments traces métalliques (ETM) présents dans les sols réunionnais. Il s'est agit de : (i) déterminer la spéciation des ETM des sols de La Réunion et son évolution suite à l'apport de déchets organiques puis (ii) de quantifier la mobilité des ETM entre les différents compartiments : sol, plante et eau. Pour cela, trois sols, naturellement riches en ETM, ont été sélectionnés afin de représenter la diversité des conditions pédologiques rencontrées à l'échelle de l'île de La Réunion ainsi que deux déchets organiques (compost de déchet vert et lisier de porc) avec des propriétés contrastées.

L'ensemble des résultats qui concernent la spéciation des ETM dans les sols sont cohérents entre eux quelque soit la méthode utilisée (chimique ou spectroscopique). En effet, ils permettent de montrer que malgré les concentrations élevées en ETM des sols étudiés, les ETM ne sont pas ou peu mobiles et biodisponibles. Malgré des évolutions importantes des propriétés physico-chimiques (acidification et augmentation de la salinité), nous n'avons pas détecté d'augmentation de la fraction échangeable des ETM au cours des incubations. Autrement dit, la minéralisation de la MO des déchets organiques ne se traduit pas par le relargage d'une quantité d'ETM significative, ou si ce phénomène a lieu les ETM sont rapidement piégés par les phases minérales ou organiques présentes dans le sol. Les expériences conduites en colonnes de sol ou in situ sur des parcelles expérimentales donnent des résultats concordants : l'épandage de lisier de porc se traduit par une accumulation de Cu et Zn dans les premiers centimètres du sol et nous n'avons enregistré aucune mobilisation des ETM présents dans les sols.

MOTS CLES

Éléments traces métalliques, sol, déchet organique, recyclage agricole

ABSTRACT

The recent rapid population growth in Réunion has led to an increase in agricultural, industrial and urban activities. This has resulted in a marked increase in waste production. Agricultural recycling of waste is an interesting way to dispose of various agricultural, urban and industrial organic wastes. Nevertheless, the environmental impact of these agricultural recycling practices has to be controlled in order to avoid organic or inorganic contamination of natural resources (soil, water), especially in an insular setting like Réunion, where there is high pressure on non-renewable natural resources. Only a few studies have focused on the speciation or geochemical behaviour of heavy metal in tropical volcanic soils. The aim of this project was to evaluate the impact of organic wastes spreading on the speciation and the transfer of tropical soilborne heavy metals. The soils selected for the present study are representative of the soil-climate conditions on the tropical volcanic island of Réunion and the organic wastes (swine manure and compost) have contrasting properties.

The results obtained by the different methods (chemical and spectroscopic) highlighted some similarities. We demonstrated that organic wastes spreading did not have an impact on soilborne heavy metal speciation. Soil columns in the laboratory and experimental plots were conducted to study the impacts of pig manure amendment. Both experiments were consistent for the heavy metals behavior, with an increase in Cu and Zn concentrations in the surface layer of amended soil as compared to the control soil.

KEY WORDS

Heavy metal, soil, organic waste, agricultural recycling

RAPPORT SCIENTIFIQUE

RECYCLAGE AGRICOLE DES DECHETS ORGANIQUES DANS LES SOLS TROPICAUX (ILE DE LA REUNION) : QUEL IMPACT SUR LES TRANSFERTS D'ELEMENTS TRACES METALLIQUES ?

GESSOL

Nom du responsable scientifique du projet

Emmanuel Doelsch

Noms des autres partenaires scientifiques bénéficiaires

Isabelle Basile-Doelsch

Jean-Yves Bottero

Patrick Cazevieille

Claire Chevassus-Rosset

Frédéric Feder

Jean-Marie Garnier

Jean-Paul Gaudet

Samuel Legros

Clément Levard

Armand Masion

Géraud Moussard

Stéphane Moustier

Jérôme Rose

Hervé Saint-Macary

I. Volet Géochimie – Réacteur Statique

1. Caractéristiques des sols et déchets étudiés

Trois sols ont été sélectionnés dans le cadre de ce projet afin de représenter la diversité des conditions pédologiques rencontrées à l'échelle de l'île de La Réunion (Figure 1).

Il s'agit tout d'abord d'un nitisol (d'après la terminologie (FAO, 1998)) localisé à La Mare (LM) dans le nord de l'île à basse altitude sur la côte exposée au vent. Le deuxième sol, Les Colimaçons (CO), se rapporte à un cambisol. Il est localisé dans l'ouest de l'île à moyenne altitude et sous le vent. Enfin le dernier choix s'est porté sur un andosol de Sainte-Rose (SR). Il a été prélevé à basse altitude dans l'est de l'île. La Réunion est formée par deux volcans distincts : le Piton des Neiges (éteint) et le Piton de la Fournaise (actif). Les sols sélectionnés ont été échantillonnés sur ces 2 massifs volcaniques ce qui leur confère des propriétés différentes que nous allons détailler. Le nitisol LM (Tableau 1) s'est développé à partir des laves émises par le Piton des Neiges. Il est actuellement soumis à des précipitations relativement faibles pour La Réunion (1460 mm/an) et une température moyenne annuelle de 23,9 °C. LM est un sol peu acide, pH=5,8, peu riche en C ($C_{\text{total}}=2,32\%$). Le cambisol CO s'est développé à partir de pyroclastites trachytiques de la phase terminale du Piton des Neiges. Ce sol est situé à 780 m d'altitude où la température et les précipitations moyennes annuelles sont respectivement de 18,5 °C et 1250 mm. Il s'agit d'un sol acide (pH=4.7) et riche en C ($C_{\text{total}}=3,9\%$). L'andosol SR est un sol légèrement acide (pH=5,2) très riche en C ($C_{\text{total}}=19,3\%$) développé à partir de laves et de pyroclastites de nature basaltique issues du Piton de la Fournaise.

Nous avons récemment démontré le lien étroit entre les teneurs en ETM des sols et l'origine des matériaux volcaniques à partir desquels les sols se sont formés (Doelsch et al., 2006d). Les sols qui se sont développés à partir de matériaux issus du Piton de la Fournaise sont plus riches en Cu, Cr et Ni que les sols développés à partir de matériaux issus du Piton de la Fournaise. Ainsi l'andosol SR est particulièrement riche en Cr, Cu et Ni (Cr=475, Cu=74,5, Ni=301 mg.kg⁻¹ pour SR) par rapport aux sols CO (Cr=113, Cu=89 et Ni=88,5 mg.kg⁻¹) et LM (Cr=106, Cu=34 et Ni=100 mg.kg⁻¹). Une tendance inverse a été décrite pour le zinc puisque CO et LM sont plus riches en Zn (respectivement 242 et 170 mg.kg⁻¹) que SR (Zn=104 mg.kg⁻¹). Les concentrations en Cr, Cu, Ni et Zn des sols sélectionnés sont plus élevées que les concentrations moyennes des sols mondiaux dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 1 (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). De plus ces sols présentent tous des teneurs en Ni supérieures à la valeur seuil réglementaire de la législation sur l'épandage des boues d'épuration (Tableau 1).

Nous avons sélectionné deux déchets organiques : le lisier de porc dont le gisement est l'un des plus importants sur l'île de La Réunion et un compost de déchet vert dont la production devrait croître de manière significative dans un avenir proche. Ils possèdent en outre des caractéristiques analytiques contrastées (Tableau 2). Le lisier de porc (LP) est riche en carbone et azote ammoniacal. Le compost de déchet vert (CDV) est un produit de consistance solide et riche en carbone. Les deux déchets possèdent un pH basique supérieur à 8. Les concentrations en ETM de ces deux déchets sont également contrastées. Les concentrations en Cu et Zn de CDV (79.5 and 220 mg.kg⁻¹) sont assez proches des valeurs moyennes obtenues à partir de trente composts (Genevini and Adani, 1997) échantillonnés auprès de producteurs industriels européens : 130 and 251 mg.kg⁻¹. Par contre pour Cr et Ni, les concentrations de CDV (60.8 and 54.7 mg.kg⁻¹) sont deux fois supérieures à celles mesurées dans les composts européens (28 and 29 mg.kg⁻¹). Ces teneurs élevées s'expliquent par la présence de particules de sol riches en ETM qui restent liées aux végétaux pendant le processus de compostage (Payet et al., 2008; Veeken and Hamelers, 2002). Pour LP, les concentrations en Cr et Ni sont faibles (<16 mg.kg⁻¹) alors qu'elles sont très fortes en Cu et Zn (≈1150 mg.kg⁻¹).

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

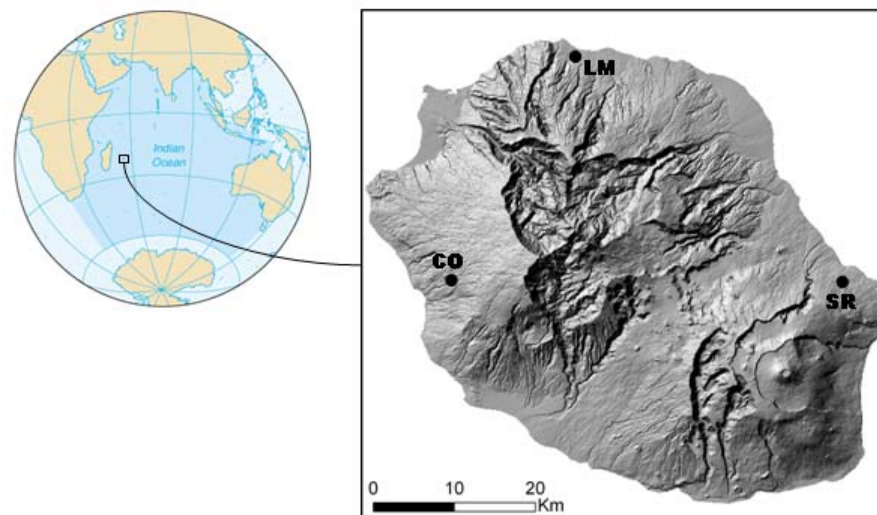
Tableau 2 : caractéristiques des sols étudiés.

	Name	Altitude	Latitude	Longitude	General location	Mean annual precipitation mm	Mean annual temperature °C	Origin of the parent material	pH _{water}	C _{total}	N _{total}	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn	Cr	Cu	Ni	Zn	mineralogy
	(FAO)	m	South	East						%	‰		%				mg kg ⁻¹			
La Mare LM	Nitisol	60	20°53'	55°32'	North	1460	23.9	Piton des Neiges volcano	5.8	2.32	2.42	20.8	25.6	31.1	2690	106	34	100	170	halloysite, goethite, magnetite, hematite, ilmenite, gibbsite, feldspath
Les Colimaçons CO	Andic cambisol	780	21°07'	55°18'	West	1250	18.5	Piton des Neiges volcano	4.7	3.9	3.85	21.4	29.8	18.8	3420	113	89	88.5	242	gibbsite, halloysite, magnetite, hematite, ilmenite, quartz
Ste-Rose SR	Silic andosol	450	21°09'	55°46'	East	3460	23.2	Piton de la Fournaise volcano	5.2	19.3	10.9	13.6	11.2	16	1300	475	74.5	301	104	allophane/imogolite, smectite, gibbsite, magnetite, hematite, ilmenite, feldspath, quartz

Figure 1 : localisation des sols étudiés.

Tableau 3 : caractéristiques des déchets organiques étudiés

		<i>Lisier de porc</i>	<i>Compost</i>
Matière sèche	(%)	3.4	78.7
pH		8.9	8.1
C_{total}	(g.100g⁻¹)	35.7	21.1
N_{total}	(g.100g⁻¹)	5.43	1.4
Cr	(mg.kg⁻¹)	9.6	60.8
Cu	(mg.kg⁻¹)	1140	79.5
Ni	(mg.kg⁻¹)	15.8	54.7
Zn	(mg.kg⁻¹)	1150	220



Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Des concentrations élevées en Cu et Zn dans les lisiers de porc sont couramment décrites dans la littérature scientifique (Gräber et al., 2005; Marcato et al., 2008; Menzi and Kessler 1998; Nicholson et al., 1999; Nicholson et al., 2003; Sager, 2007; Sutton et al., 1983). Cu et Zn sont intégrés dans l'alimentation porcine. Ce sont pour les porcs des oligo-éléments puisque Zn prévient la parakératose (affection cutanée) et les diarrhées et Cu est utilisé comme facteur de croissance ((Jondreville et al., 2002; Revy et al., 2003)). Jusqu'à 95 % des doses de Cu et Zn sont excrétés dans les faeces (Mantovi et al., 2003; Payne et al., 1988) ce qui explique les concentrations élevées en Cu et Zn de LP.

2. Spéciation des ETM présents dans les sols et les déchets étudiés

2.1. Caractérisation de la spéciation des ETM au sein des sols

La communauté scientifique reconnaît l'importance de l'étude de la spéciation des éléments traces métalliques (D'Amore et al., 2005) plutôt que la simple prise en compte de leur concentration totale dans les sols. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des études de l'impact environnemental de pratiques telles que le recyclage agricole de déchets organiques (Doelsch et al., 2006b). Malgré cela, il subsiste des difficultés analytiques qui ne sont pas résolues. En effet, le sol est une interface complexe dans laquelle se trouve des composés organiques, des composés inorganiques, des solutions, des gaz dont la réactivité dépend de paramètres physico-chimiques variés (Eh, pH, etc.). Dans ce milieu, l'identification de la spéciation, c'est-à-dire de la (ou des) phase(s) porteuse(s) d'éléments chimiques présents à l'état de traces, demeure donc un challenge scientifique. Parmi les méthodes développées pour l'étude de la spéciation des ETM dans les sols, il faut citer les méthodes chimiques de type extraction séquentielle (Ure and Davidson, 2001) et les méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X (Bertsch and Hunter, 2001). Si les méthodes chimiques sont critiquées pour leur manque de sélectivité, elles présentent l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre et facilement reproductibles. A l'inverse, les méthodes spectroscopiques sont longues à mettre en œuvre en raison de la préparation des échantillons et le traitement du signal est souvent complexe. Dans le cadre de ce projet, nous avons mis en place ces deux méthodes afin de pouvoir les comparer.

a. Approche chimique

Nous avons étudié la spéciation de Cr, Cu, Ni et Zn au sein de 4 sols caractéristiques de La Réunion (île volcanique et tropicale) qui sont naturellement riches en ces éléments (Afin de compléter les résultats obtenus avec les trois sols sélectionnés dans ce projet, nous présentons également les résultats récemment obtenus (Doelsch et al., 2006b) avec un cambisol échantillonné dans le sud de l'île à basse altitude (SP)). Pour cela, nous avons mis en œuvre deux protocoles d'extractions chimiques séquentielles : mBCR et mGSC dont les protocoles sont détaillés dans le Tableau 4.

Certaines similitudes ressortent des résultats obtenus avec ces deux procédures (Figure 2 et Figure 3). D'une part pour les deux protocoles, les fractions échangeables représentent les fractions les plus faibles de la distribution des quatre ETM (<5% de la quantité totale en éléments traces métalliques). D'autre part, les deux protocoles indiquent que la fraction résiduelle des quatre sols est toujours la plus riche en Cr, Cu, Ni et Zn (de 39.1% à 97.9%). Par contre, nous avons observé des différences significatives en ce qui concerne les fractions des éléments traces métalliques liés à la matière organique. Ces différences sont imputables à la nature des réactifs et à l'ordre de caractérisation qui sont différents pour les deux protocoles.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Tableau 4 : description des protocoles d'extraction chimique séquentielle.

	Stage	Fraction and nominal target phases	Reagent	Shaking time and temperature or ISO standard
<i>mBCR</i>	1	exchangeable + water and acid-soluble	40 ml of 0.11 mol l ⁻¹ CH ₃ COOH	16 h at 25 °C
	2	iron and manganese oxides	0.5 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl at pH 2 with HNO ₃	16 h at 25 °C
	3	organic matter and sulfides	10 ml of 8.8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂	1 h at 25 °C, 1 h at 85 °C then reduction of the volume to less than 3 ml at 85 °C
			10 ml of 8.8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂	1 h at 85 °C then reduction of the volume to less than 1 ml at 85 °C
<i>mGSC</i>	4	residual	50 ml of 1 mol l ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ at pH 2 HF, HNO ₃ , HClO ₄	16 h at 25 °C ISO 14869-1
	1	exchangeable	30 ml of 0.1 mol l ⁻¹ NaNO ₃	90 min at 25 °C
	2	adsorbed	30 ml of 1 mol l ⁻¹ CH ₃ COONa at pH=5 with CH ₃ COOH	90 min at 25 °C
	3	organic matter	30 ml of 0.1 mol l ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	90 min at 25 °C
	4	amorphous oxyhydroxides	30 ml of 0.25 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl in 0.05 mol l ⁻¹ HCl	90 min at 60 °C
	5	crystalline oxides	30 ml of 1 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl in 25 % CH ₃ COOH	90 min at 90 °C
	6	residual	HF, HNO ₃ , HClO ₄	ISO 14869-1

Mais, c'est pour la fraction des éléments traces métalliques associés aux oxyhydroxydes que les résultats des deux protocoles sont les moins concordants, alors que le réactif utilisé est le même (chlorure d'hydroxylamonium). La comparaison des résultats obtenus pour cette dernière fraction indique qu'une fraction importante des ETM qui sont liés aux oxyhydroxydes de fer va être quantifié dans la fraction résiduelle avec le protocole mBCR. Or, cela peut avoir des conséquences puisque la fraction résiduelle est considérée comme non réactive vis-à-vis de la dynamique des ETM, alors que la fraction liée aux oxyhydroxydes de Fe et Mn est susceptible d'être affectée par des modifications physico-chimiques du milieu de type acidification/ réduction. Nous pensons donc que la procédure mGSC est mieux adaptée aux sols tropicaux et volcaniques que nous étudions. En effet, ce protocole permet une meilleure prise en compte de la fraction des ETM liés aux oxyhydroxydes de fer et manganèse. Or celle-ci est fondamentale pour les sols tropicaux qui sont particulièrement riches en ces minéraux et qui sont de potentiels porteurs d'éléments traces métalliques.

b. Approche physique : cas du chrome et du nickel.

L'étude de la spéciation d'un élément trace au sein d'une matrice aussi complexe qu'un sol n'est pas une chose aisée. Aucune méthode unique n'existe et il est indispensable de croiser les informations. Dans notre cas, nous avons choisi de « trier » au préalable les minéraux et les complexes minéraux en utilisant une méthode de séparation densimétrique pour le sol SR. La première séparation est réalisée avec de l'eau pure (densité 1) et donne la fraction Fwater. Les solutions de densité 1,9, 2,3, 2,6 et 2,9 sont obtenues par une dilution appropriée de polytungstate de sodium (Na₆W₁₂O₃₉). Le protocole est décrit pour la fraction 1,9<d<2,3 : on ajoute le polytungstate de sodium à densité 2,3 dans les 6 culots de sol. Ce mélange est sonifié afin de l'homogénéiser (Vibra Cell 750 W, à 70 % de sa pleine puissance). Puis les échantillons sont mis à centrifuger à 11000 rpm pendant 45 min. Le culot est conservé pour la séparation suivante et le surnageant est récupéré dans d'autres tubes. On ajoute de l'eau pure pour diminuer la densité et permettre la récupération de la fraction par centrifugation à 12000 rpm pendant 1 heure (noter que la séparation est réalisée deux fois pour une même densité). La fraction obtenue est rincée trois fois, congelée, et lyophilisée afin d'obtenir une fraction sèche qui est pesée. Dans le cadre de cette étude, elle servira pour les analyses de diffraction des rayons X, les analyses chimiques et l'étude de la spéciation du Cr. Au cours de cette séparation, peu de matériel a été perdu en dépit du grand nombre de manipulations. Ainsi, 95,4 % de la masse initiale de sol a été récupéré (Tableau 5).

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

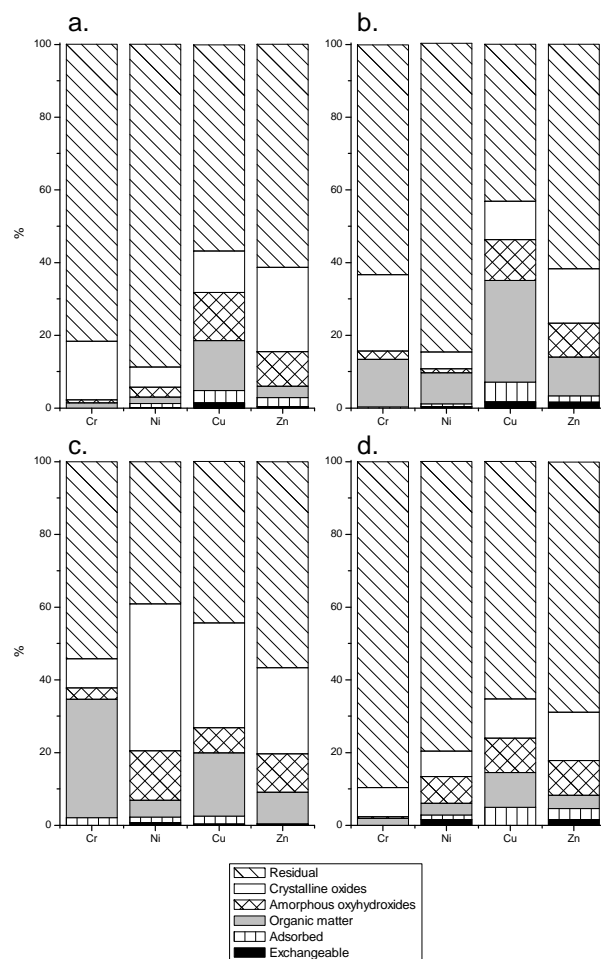


Figure 2 : répartition de Cr, Ni, Cu et Zn pour chaque étape du protocole d'extraction chimique séquentiel mGSC pour nitisol LM (a), cambisol CO (b), andosol SR (c) and cambisol SP (d)

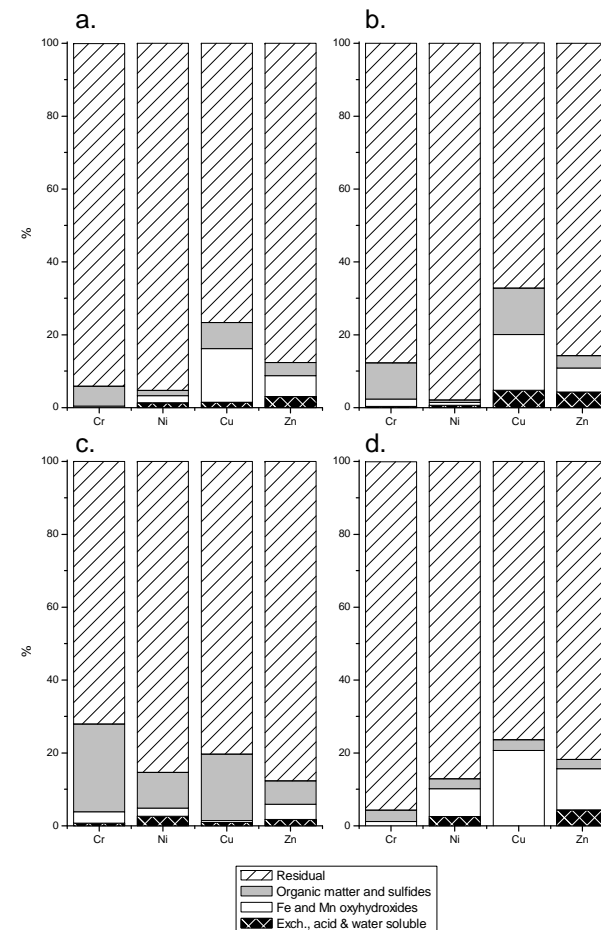


Figure 3 : répartition de Cr, Ni, Cu et Zn pour chaque étape du protocole d'extraction chimique séquentiel mBCR pour nitisol LM (a), cambisol CO (b), andosol SR (c) and cambisol SP (d)

Tableau 5 : masse de sol et analyse chimique de chacune des fractions collectées après séparation densimétrique.

	SR bulk	Fractions			
		1,9<d<2,3	2,3<d<2,6	2,6<d<2,9	d>2,9
Masse (g)	13,448	1,158	7,300	1,300	2,902
Ntotal (‰)	2,93	3,56	3,67	1,76	0,34
Ctotal (%)	3,59	4,08	3,96	2,54	0,19
Fe ₂ O ₃ (%)	18,98	11,99	12,46	18,80	18,62
Al ₂ O ₃ (%)	16,63	19,17	18,37	13,96	1,87
Mn(mg.kg ⁻¹)	1320	502	584	1310	1980
Cu (mg.kg ⁻¹)	92,9	106	73,2	58,8	83,8
Zn (mg.kg ⁻¹)	118	105	77,9	97,1	181
Ni (mg.kg ⁻¹)	573	900	517	329	385
Cr (mg.kg ⁻¹)	421	213	241	295	709

Le Tableau 6 présente le récapitulatif des minéraux identifiés dans chacune des fractions par DRX. Les résultats montrent que la technique de séparation densimétrique permet de séparer correctement les phases minérales et organominérales. Seuls les minéraux dont les densités sont proches des limites de coupure peuvent se retrouver à la fois dans la fraction de densité inférieure ou supérieure et dans la fraction dans laquelle est comprise la densité du minéral. Par exemple le quartz de densité 2,65 est légitimement retrouvé dans la fraction 2,6 < d < 2,9 mais également dans la fraction 2,3 < d < 2,6. SR est issu des matériaux volcaniques du Piton de la Fournaise, plus particulièrement des Cendres de Bellecombe. Celles-ci correspondent à des dépôts cendreux qui proviennent d'un de ces épisodes explosifs, rares mais d'une grande importance sur ce type de volcan bouclier qu'est le Piton de la Fournaise. Les dépôts sont constitués d'un ensemble d'unités pyroclastiques formées d'écoulements à surface libre et de retombées aériennes. D'origine phréatique et phréatomagmatique, ils appartiennent à un événement exceptionnel dans l'histoire du volcan. La composition minéralogique des Cendres de Bellecombe a été étudiée (Mohamed-Abchir, 1996). Ces dépôts sont constitués de minéraux primaires, olivines, pyroxènes, feldspaths et oxydes, et de minéraux secondaires hydrothermaux tels que des zéolites, smectites, chlorites, actinolites, du talc et du quartz. Ces résultats suggèrent que les minéraux contenus dans l'andosol de Sainte Rose sont hérités pour la plupart des matériaux volcaniques parents. Les allophanes et imogolites sont des minéraux secondaires formés dans le sol (Parfitt, 1990).

Tableau 6 : minéraux identifiés par DRX dans chacune des fractions (d=densité théorique).

1,9<d<2,3	2,3<d<2,6	2,6<d<2,9	d>2,9
Saponite (d = 2,2)	Gibbsite (d = 2,44)	Albite (d = 2,7)	Magnétite (d = 5,2)
Zéolite (d = 2,11)	Quartz (d = 2,65)	Quartz (d = 2,65)	Hématite (d = 5,2)
Gibbsite (d = 2,44)	Montmorillonite (d = 2,3-3)	Montmorillonite (d = 2,3-3)	Maghémite (d = 4,8)
Allophanes/imogolites (d = 2-2,8)	Talc (d = 2,58)	Talc (d = 2,58)	Goethite (d = 4,26)
	Allophanes/imogolites (d = 2-2,8)	Allophanes/imogolites (d = 2-2,8)	Augite (d = 3,51)
			Forstérite (d = 3,22)
			Actinolite (d = 3,04)
			Clinocllore (d = 2,98)

Les analyses chimiques des différentes fractions densimétriques (Tableau 5) permettent d'étudier la répartition des éléments majeurs et traces : C, N, Fe, Al, Mn, Cr, Cu, Ni et Zn qui

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

n'est pas homogène selon les fractions considérées. Nous pouvons regrouper les éléments en fonction de leur répartition. Ainsi, plus de 70% de l'azote total, du carbone total et de Al_2O_3 appartiennent à la fraction $2,3 < d < 2,6$ et moins de 3% à la fraction $d > 2,9$. Environ 50% de Cu, Ni et Fe_2O_3 se trouvent dans la fraction $2,3 < d < 2,6$ et 20 % au sein de la fraction la plus dense. 40 % de Mn, Cr et Zn appartiennent à la fraction $2,3 < d < 2,6$ et 40 % à la fraction $d > 2,9$.

La spéciation du chrome et du nickel au sein de chaque fraction granulométrique a ensuite été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les faibles concentrations en Cr et en Ni de nos échantillons (environ 200 mg.kg^{-1}) nécessitent de travailler dans des conditions expérimentales optimisées : un flux de photons intense, un faisceau focalisé et un détecteur sensible. L'ensemble de ces conditions est rempli par la ligne FAME du synchrotron ESRF à Grenoble.

Le spectre d'absorption des rayons X d'un élément peut se décomposer en 3 régions adjacentes (Figure 4). A basse énergie, le coefficient d'absorption $\mu(E)$ décroît de façon monotone et provient de l'ensemble des éléments constitutifs de l'échantillon. Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de cœur de l'atome absorbeur mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 , les transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Cette région qui intervient avant la rampe du seuil se nomme préseuil. La région du seuil qui s'étend jusqu'à 50 eV au-delà du seuil d'absorption se nomme XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). Elle contient des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. La partie EXAFS s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption et correspond à l'éjection d'un électron de cœur vers les états du continuum. Le spectre d'absorption se présente alors sous deux formes : une fonction décroissante notée $\mu_0(E)$ et une fonction oscillante autour de $\mu_0(E)$. L'étude de ces oscillations fournit des informations structurales sur l'environnement de l'élément étudié, la distance, la nature et le nombre de voisins de l'atome absorbeur.

Chrome

Lorsque le chrome se trouve en symétrie tétraédrique, ce qui est le cas du chrome 6+, l'hybridation de ses orbitales rend possible la transition d'un électron 1s vers des orbitales moléculaires antiliantes 3d. C'est pourquoi, on observera sur le spectre d'absorption un préseuil formé d'une seule bande intense et correspondant à la transition vers les orbitales à caractère dominant 3d (Figure 5). Par contre en symétrie octaédrique, cas du chrome 3+, la première transition autorisée est celle de l'orbitale moléculaire à caractère 4p qui est la transition correspondant au seuil. Il n'y a donc pas de préseuil. L'absence de préseuil pour les échantillons SR brut ou fractions densimétriques, indique que le chrome est présent uniquement sous son degré d'oxydation 3+. Ce qui signifie que le chrome de ce sol (SR) se trouve sous sa forme la moins toxique et la moins mobile. Une comparaison des spectres EXAFS (Figure 6) permettent de souligner certaines similitudes entre les références minérales et les fractions organo-minérales. Ainsi, l'épaule observé pour l'olivine à 5 \AA^{-1} et l'oscillation à 8 \AA^{-1} se retrouvent pour les fractions $d > 2,9$; $2,6 < d < 2,9$ et $2,3 < d < 2,6$. Pour SR brut, nous retrouvons l'épaule à 5 \AA^{-1} proche de celui de l'olivine et une oscillation à 8,7 \AA^{-1} semblable à celle observée pour l'oxyhydroxyde mixte Fe-Cr. En raison de ces similitudes, nous avons réalisé des combinaisons linéaires à partir des spectres des références minérales dont nous disposons pour reproduire les spectres de nos différentes fractions organo-minérales.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

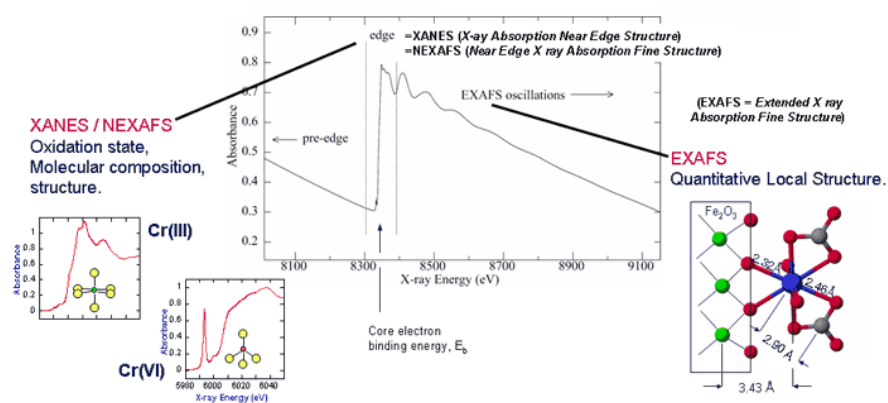


Figure 4 : différentes régions d'un spectre d'absorption des rayons X.

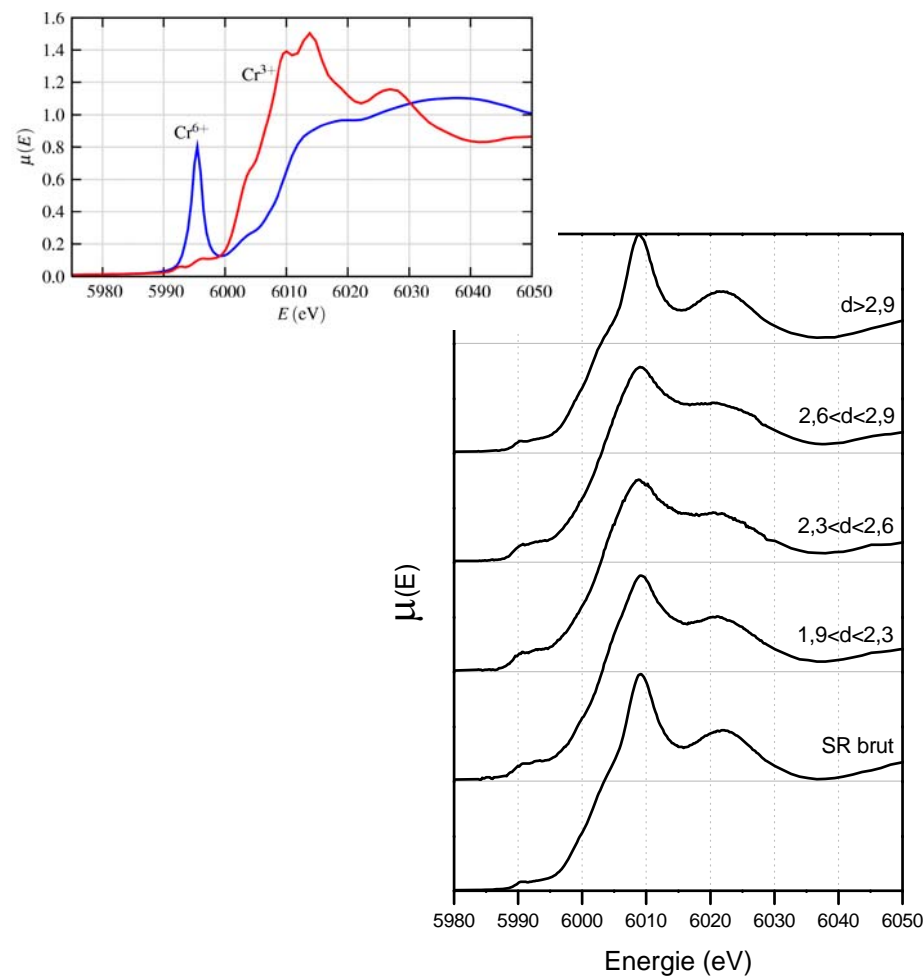


Figure 5 : XANES au seuil K du Cr de l'andosol SR et des différentes fractions densimétriques.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

En ce qui concerne le ou les site (s) cristallochimique (s) du chrome, il ressort de notre étude que 60 % du chrome se trouve dans les minéraux primaires au sein des olivines. L'altération de ces phases a conduit à la formation de différents minéraux altérés et principalement des oxyhydroxydes CrOOH ou d'oxyhydroxyde mixte Fe-Cr. Ces structures de type oxyhydroxydes correspondent à des composés néoformés suite à la libération des éléments par dissolution de la chromite (21 % du chrome total). Les résultats obtenus pour les fractions les plus denses sont donc tout à fait compatibles avec ceux obtenus pour SR brut pour lequel nous avons mis en évidence le mélange : olivine + CrOOH + Fe-Cr oxyhydroxyde. Par contre l'étude des fractions les moins denses, fait apparaître une contribution que nous n'avons pas détecté pour SR brut : le Cr lié à la matière organique. A partir des concentrations en Cr de chacune des deux fractions $1,9 < d < 2,3$ et $2,3 < d < 2,6$, nous pouvons estimer que 13% du Cr total est engagé dans une liaison avec de la matière organique. Ce résultat est comparable à ce que nous avons observé pour ce même sol en utilisant un protocole d'extraction de la matière organique et pour lequel 17 % du Cr total est extrait par $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Ces résultats sont schématisés sur la Figure 7

Nickel

Comme le montre la Figure 9, près de 76 % du nickel total présent dans SR, se trouve dans les deux fractions densimétriques $1,9 < d < 2,3$ et $2,3 < d < 2,6$. La diffraction des rayons X indique que la minéralogie de ces deux fractions est dominée par la présence d'alumino-silicates mal cristallisés caractéristiques des andosols : les imogolites et/ou allophanes. C'est pourquoi, nous avons étudié dans un premier temps, la capacité d'imogolites synthétiques à retenir le nickel en réalisant des isothermes de rétention. Le maximum de Ni adsorbé par ses minéraux est de 40 mmol/g imogolite. Etant donné que la surface spécifique de ces minéraux est de $228 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, l'adsorption correspond à 0,11 atome de Ni par nm^2 ce qui est très faible étant donné la grande surface spécifique des ces minéraux.

Nous avons ensuite étudié l'environnement local de Ni au sein des fractions granulométriques et des échantillons obtenus par isothermes grâce à l'EXAFS. Les réponses ont été concordantes pour les deux types d'échantillons (naturels et synthétiques). Ni est en coordinence octaédrique avec 6 O comme premiers voisins à une distance de 2,05 Å. La deuxième sphère de coordination de Ni est constituée par 6 atomes d'aluminium qui sont à une distance de 3 Å. Le mécanisme de rétention de Ni par les imogolites est une adsorption spécifique. Nous avons en effet montré que le Ni était adsorbé sur la couche de gibbsite des imogolites. Plus précisément, il se localise au sein d'une lacune de la couche dioctaédrique d'aluminium comme le montre la Figure 8.

L'ensemble des résultats qui concernent la spéciation des ETM dans les sols sont cohérents entre eux quelque soit la méthode utilisée (extraction chimique séquentielle ou techniques spectroscopiques). En effet, ils permettent de montrer que malgré les concentrations élevées en ETM des sols étudiés, les ETM ne sont pas ou peu mobiles et biodisponibles.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

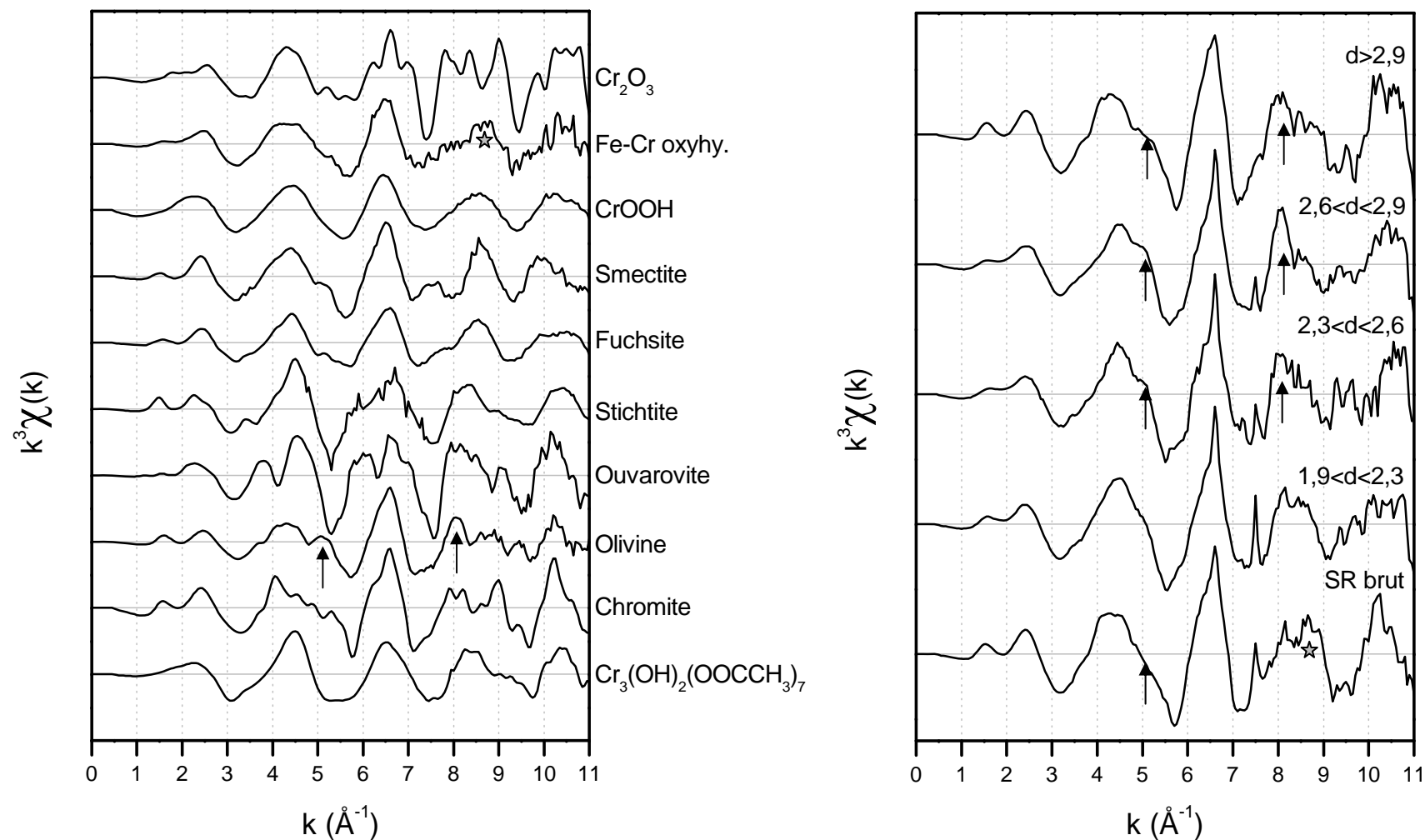


Figure 6 : spectres EXAFS des références minérales (à gauche) et des échantillons (à droite).

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

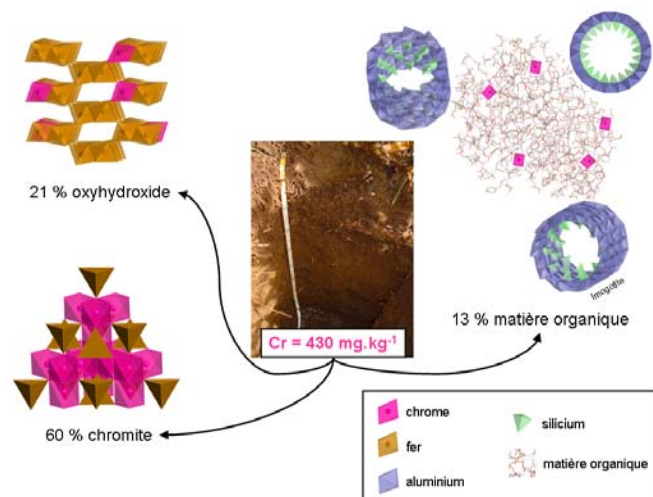


Figure 7 : répartition de Cr au sein de SR

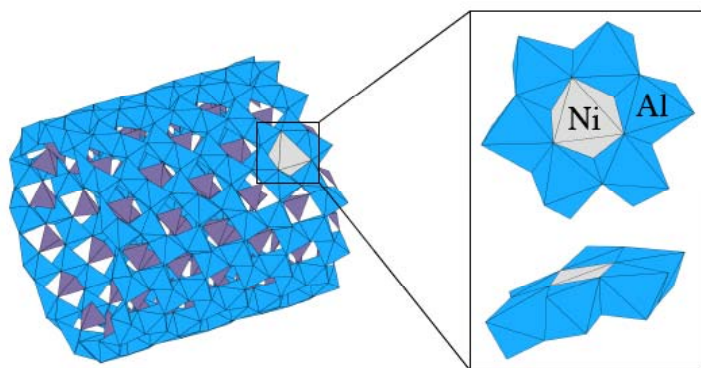


Figure 8 : site cristallochimique de Ni au sein des imogolites présentes dans SR.

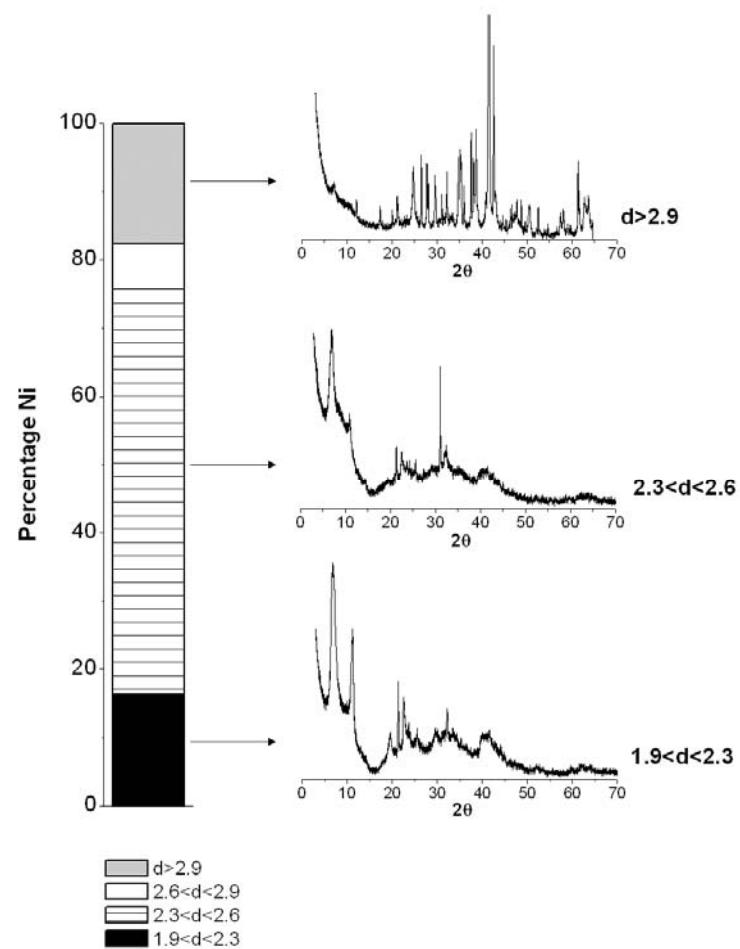


Figure 9 : répartition de Ni et diffractogrammes des fractions densimétriques de SR.

2.2 Caractérisation de la spéciation des ETM au sein des lisiers de porc

Le lisier de porc est un résidu organique complexe que nous avons étudié en couplant plusieurs approches : extraction chimique séquentielle, fractionnement granulométrique couplé à des techniques spectroscopiques (FTIR et XAS). L'extraction chimique séquentielle (Figure 10) réalisée sur un lisier de porc a permis de mettre en évidence que la majorité du Cu se trouve lié aux oxyhydroxydes et aux oxydes (57,8% liés aux oxyhydroxydes amorphes et 18,3% liés aux oxydes cristallisés), 19,8 % sont liés à la matière organique. 39,8 % de Zn est présent dans la fraction carbonatée, 34,5 % lié à la matière organique et 22,8 % dans la fraction oxydes amorphes. Une séparation granulométrique du lisier couplée à des analyses chimiques met en évidence que 75 % de Zn et 78 % de Cu se retrouvent dans la fraction sup0,45µm où les éléments ont une taille comprise entre 0,45 µm et 20 µm (Figure 11). Cette fraction ne représente que 27,8 % de la masse sèche totale. K se retrouve essentiellement dans la fraction inf0.45µm (83.3 %). Pour les autres éléments (C, N, P, Ca, Fe, et Mn), la fraction sup0.45µm est toujours dominante : 31,7 % pour C ; 51,0 % pour N ; 28,3 % pour P ; 32,8 % pour Ca ; 51,1 % pour Fe et 36,7 % pour Mn. Afin de compléter cette première approche, nous avons étudié la spéciation du zinc puis du cuivre par spectroscopie d'absorption des rayons X. Le signal EXAFS au seuil K du zinc des fractions granulométriques et du lisier de porc brut a été modélisé par combinaison linéaire (Figure 12) après une analyse en composantes principales qui a permis de sélectionner les références expliquant le mieux le signal des échantillons. Cette étude a permis de calculer que 40 % de Zn était lié à la matière organique, 39 % sous forme d'hydroxyde de Zn et 20 % sous forme de sulfures. Cette dernière forme est pour la première fois à notre connaissance mise en évidence dans les lisiers de porc. Elle peut s'expliquer soit par précipitation de sphalérite (ZnS) en raison des conditions anoxiques qui règnent dans une fosse à lisier (Eh=-150 à -500 mV, pH=8), soit par l'intervention de bactéries sulfato-réductrices qui ont la propriété de précipiter des sulfures de zinc. L'interprétation de la spéciation du Cu dans le lisier de porc obtenu par spectroscopie d'absorption des Rayons X est en cours.

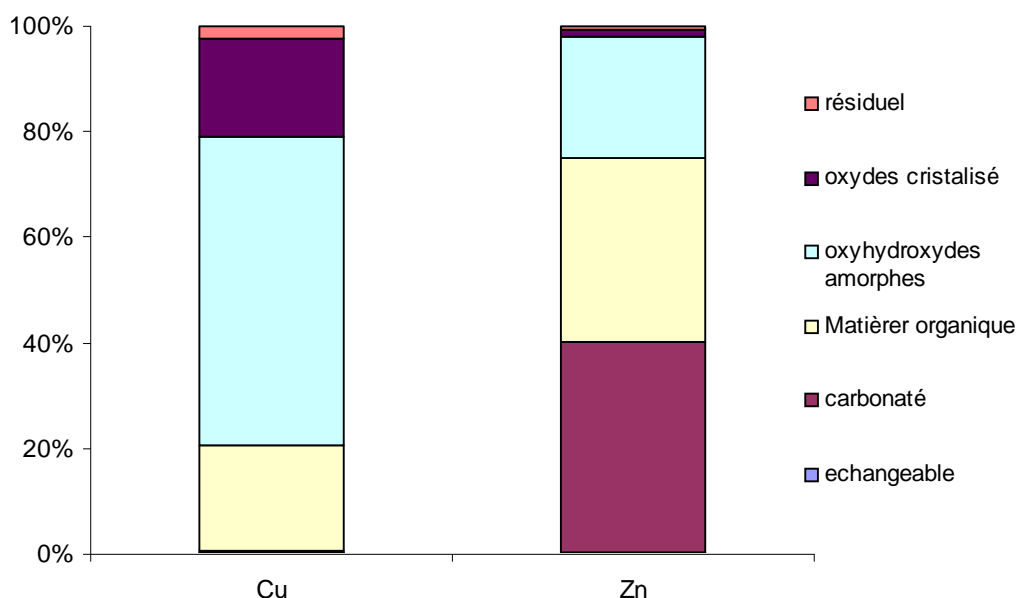


Figure 10 : répartition du Cu et du Zn dans le lisier de porc par extraction chimique séquentielle.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

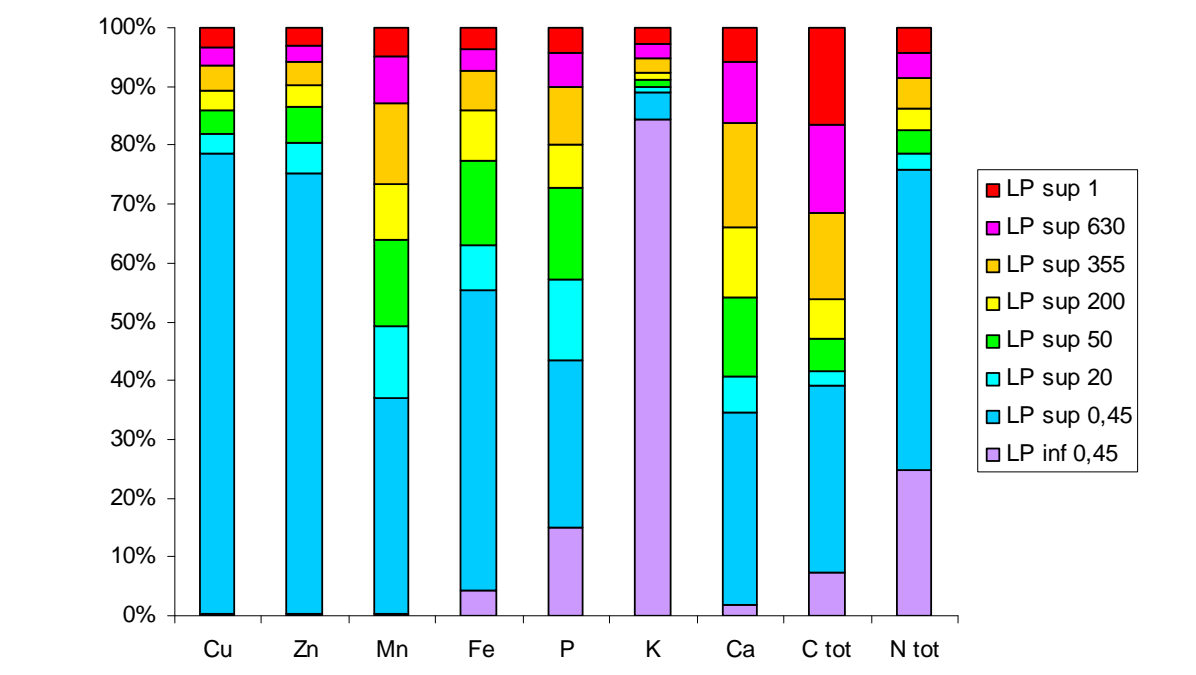


Figure 11 : répartition (en pourcentage de la masse sèche) de Cu, Zn, Mn, Fe, P, K, Ca, Ctot, et Ntot dans les différentes fractions granulométriques de lisier de porc.

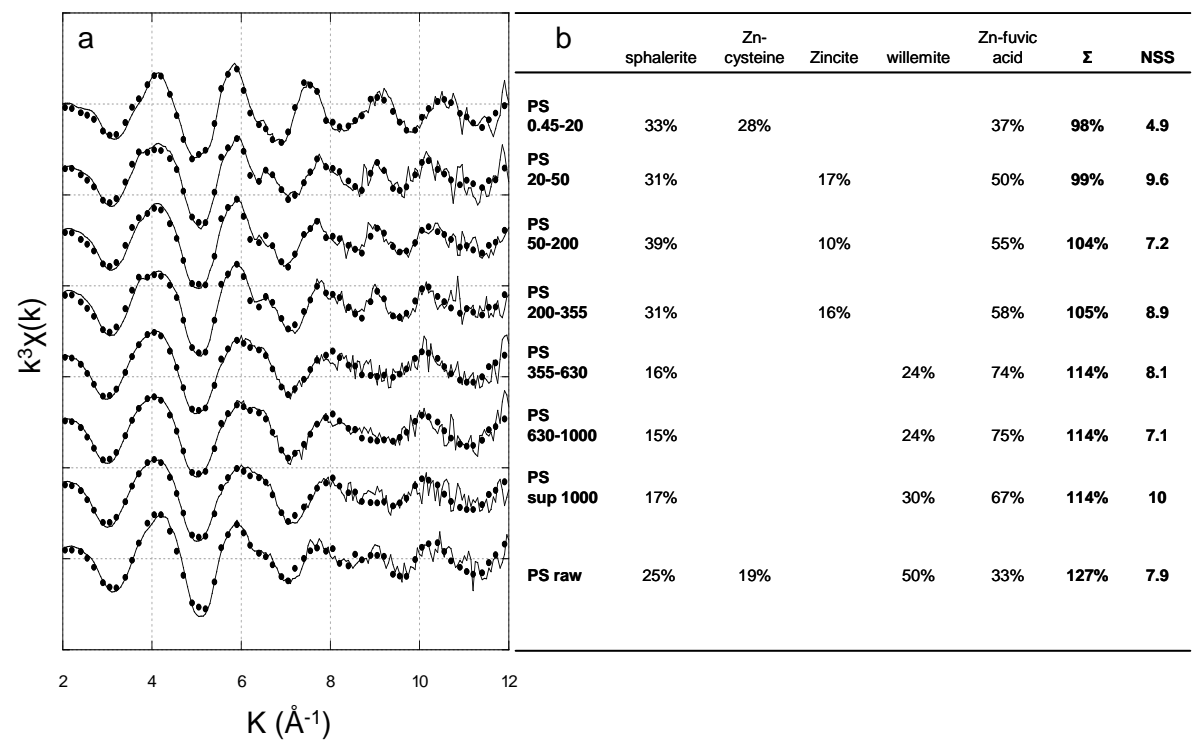


Figure 12 : a) spectres EXAFS au seuil Zn-K (traits pleins) et fits (traits pointillés) pour les fractions et le lisier de porc brut, b) résultats des combinaisons linéaires.

3. Incubations des couples sols/déchets

Des incubations de six couples sol/déchet (CO, LM et SR et LP, CDV) ont été conduites à 28°C en conditions normalisées avec des apports de déchets calculés de manière à correspondre à des épandages de 350 et 1000 kgN/ha (résumé par la suite par 350 et 1000 respectivement). Un suivi de l'évolution du pH et de la conductivité électrique (CE) a été effectué pendant les incubations ainsi que des mesures de la minéralisation du carbone. L'évolution des paramètres physico-chimiques n'est pas identique pour les trois sols. C'est pour CO que nous avons noté les variations les plus importantes : diminution du pH et augmentation de CE (Figure 13). A l'inverse, pour SR, les variations du pH et de la CE sont très faibles pendant l'incubation. Les quantités de C-CO₂ provenant de la minéralisation du lisier sont toujours supérieures à celles du compost quelque soit le sol considéré. La minéralisation du C est proportionnelle à la quantité initiale de déchet (350 vs 1000). L'effet sol est plus complexe à expliciter. Le coefficient de minéralisation permet néanmoins de faire ressortir certaines spécificités des sols étudiés car nous observons des différences significatives entre les trois sols :

- à t=28j, coefficient de minéralisation ≈ 25 % pour CO+LP 350 ou 1000 ;
- à t=28j, coefficient de minéralisation ≈ 16 % pour LM+LP 350 ou 1000 ;
- à t=28j, coefficient de minéralisation ≈ 16 % pour SR+LP 350 et ≈ 25 % pour SR+LP 1000 ;

Classiquement, la variation de la dose initiale de déchet ne modifie pas le coefficient de minéralisation, ce que nous observons pour CO et LM (Figure 13). Les résultats obtenus pour SR sont surprenants. Pour expliquer la différence du coefficient de minéralisation entre les doses 350 et 1000, nous pensons qu'une interaction forte a lieu entre les constituants organiques et minéraux du sol, interaction qui limite la dégradation de la matière organique apportée. Autrement dit, les constituants amorphes du sol de SR (allophane/imogolite) pourraient créer un enrobage autour de la matière organique apportée ce qui aurait pour effet de la « protéger » vis-à-vis des microorganismes.

Au cours de ces incubations, nous avons également mesuré à t=0, 14 et 28 jours la fraction échangeable de Cu, Cr, Ni et Zn. Aucune évolution statistique des concentrations de la fraction échangeable des ETM n'a été observée au cours des incubations de CDV quelque soit le sol (LM, CO ou SR) ou la dose d'apport (350 ou 1000). Ces données ne sont pas présentées. De même, aucune évolution statistique des concentrations de la fraction échangeable de Cr et Ni n'est observée au cours des incubations de LP quelque soit le sol (LM, CO ou SR) ou la dose d'apport (350 ou 1000).

Pour Cu et Zn, nous pouvons décrire trois évolutions significatives d'un point de vue statistique de la fraction échangeable au cours des incubations :

- pas d'évolution au cours du temps pour LM+LP 350 (Cu et Zn), SR+LP 350 (Cu) ;
- une diminution au cours du temps de la fraction échangeable pour : CO+LP 350 (Cu), SR+LP 350 (Zn), LM+LP 1000 (Cu et Zn) CO+LP 1000 (Cu) et SR+LP 1000 (Cu et Zn)
- une augmentation de la fraction échangeable de Zn pour CO+LP 350 et CO+LP 1000.

Afin d'estimer si ces évolutions sont liées ou non à la minéralisation du lisier de porc, nous avons reporté sur la Figure 13 (d) les concentrations de la fraction échangeable du sol seul CO et des mélanges CO+LP au cours des incubations. La fraction échangeable de Cu pour CO témoin n'évolue pas alors que nous observons une diminution statistiquement significative au cours du temps de la fraction échangeable de CO+PS aux deux doses 350 et 1000. Pour Zn, nous observons pour CO et CO+PS (350 et 1000) la même évolution au cours du temps : une augmentation entre t=0d et t=14d, puis une stabilisation des concentrations de la fraction

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

échangeable à $t=28d$ ($\approx 2.6 \text{ mg.kg}^{-1}$). Autrement dit, l'augmentation forte de la fraction échangeable du Zn ne s'explique pas par la minéralisation du lisier de porc puisque nous l'observons pour le sol seul.

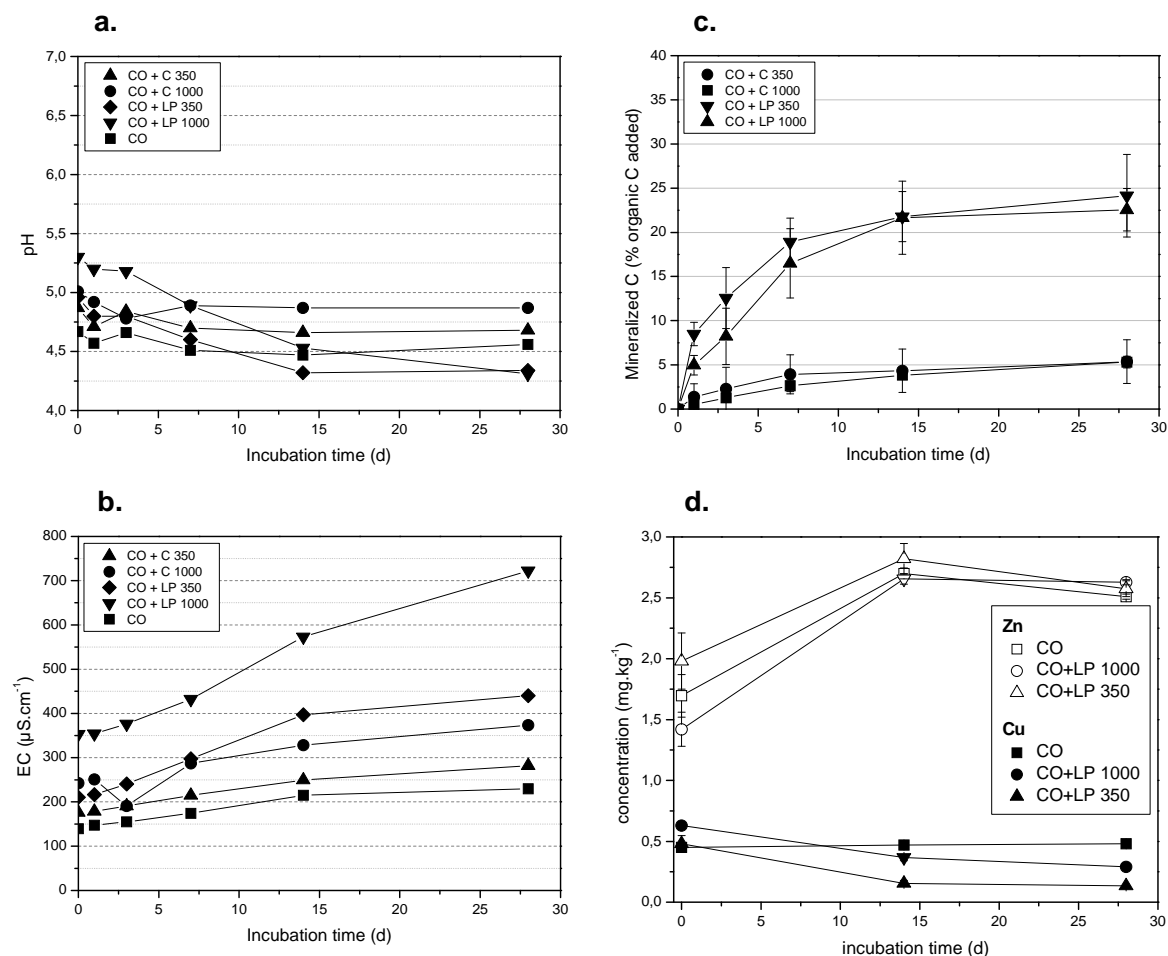


Figure 13 : évolution au cours du temps (a) du pH ; (b) de la conductivité électrique ; (c) du coefficient de minéralisation et (d) de la fraction échangeable de Cu et Zn au cours des incubations sol des Colimaçons (CO) + lisier de porc (LP) ou compost (CO).

Les deux déchets présentent des cinétiques de minéralisation très différentes, le compost riche en molécules humifiées est peu minéralisable par rapport au lisier de porc. Par contre, résultat plus inattendu, les trois sols présentent des réactivités et des coefficients de minéralisation différents.

Malgré des évolutions importantes des propriétés physico-chimiques (acidification et augmentation de la salinité), nous n'avons pas détecté d'augmentation de la fraction échangeable des ETM au cours des incubations. Autrement dit, la minéralisation de la MO des déchets organiques ne se traduit pas par le relargage d'une quantité d'ETM significative, ou si ce phénomène a lieu les ETM sont rapidement piégés par les phases minérales ou organiques présentes dans le sol.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Donc, d'un point de vue statique, l'incorporation de déchet de type compost ou lisier de porc ne se traduit pas par une augmentation de la fraction la plus mobile et biodisponible des ETM. Il nous reste alors à vérifier ce qui se passe d'un point de vue dynamique.

II. Volet Transfert – Colonne de sol

2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif se compose de trois colonnes de 110 cm de haut et de 37,5 cm de diamètre (Figure 14). A leur base, une plaque en plexiglas présente une légère pente qui dirige l'eau vers un exutoire percé dans la plaque. Au fond de la colonne, sur la plaque de plexiglas, nous avons placé un géotextile (Bidim®) afin d'éviter que le sol ne colmate l'exutoire. Un pluviomètre à augets (ARG 100, Campbell Sci.) a été placé en bas de chaque colonne afin de mesurer le débit de drainage.

Pour la reconstitution des horizons du sol (le sol sélectionné est celui de La Mare), nous avons choisi la technique du sol remanié avec reconstitution de chaque horizon du sol. Cette méthode permet le contrôle de l'humidité et de la densité du sol.

Dans chacune des trois colonnes, nous avons reconstitué, les deux horizons pédologiques (0–30 cm et 30–85 cm) que nous avons identifiés et prélevés sur le terrain. Pour cela, nous avons dû premièrement récupérer le sol sur le terrain par couche de 15 cm que nous avons ensuite séché légèrement à l'air libre. Après un broyage manuel grossier du sol (toujours par couche de prélèvement), nous avons recompacté les deux horizons de sol en respectant leurs masses volumiques apparentes mesurées sur le terrain (selon la norme française NF ISO 11272 de septembre 1998), leurs humidités au moment du prélèvement (selon la norme française NF ISO 11465 de août 1994) et leurs épaisseurs.

Pour mesurer les flux d'eau à différentes profondeurs dans les colonnes de sol, nous avons besoin de connaître conjointement : (i) l'état d'humidité du sol, (ii) le potentiel de l'eau et (iii) la conductivité hydraulique du sol. L'humidité du sol a été mesurée par des sondes TDR (pour Time Domain Reflectometry, CS616). Afin de mesurer le potentiel matriciel de l'eau dans le sol, Ψ (m), nous avons utilisé des micro-tensiomètres (micro-bougie poreuse SDEC reliée à un capillaire rempli d'eau dégazée au bout duquel est placé un capteur de pression). Pour chacune des profondeurs d'installation des sondes TDR et des micro-tensiomètres, dans chaque colonne, nous pouvons mesurer et enregistrer en continu les humidités et potentiels matriciels de l'eau dans le sol. Les stocks d'eau ont été alors calculés par intégration de l'humidité volumique θ entre deux profondeurs de sol. Les variations de stocks ont été calculées comme la différence entre le stock d'eau à l'instant t et le stock d'eau initial. Les flux d'eau ont été estimés par la loi classique de Darcy. Afin de compléter les termes du bilan hydrique, nous avons mesuré également l'évaporation maximum des colonnes au cours de la période d'étude. Pour cela, nous disposons d'un bac rempli d'eau et présentant la même surface que les colonnes de sol. Le bilan hydrique d'une colonne entre deux dates a été alors calculée de la façon suivante : $\Delta S(\text{mm}) = A_p - E_v - D_r - P_r + \varepsilon$, avec : ΔS , la variation de stock d'eau entre deux dates, A_p (mm), les apports d'eau entre les deux dates, E_v (mm), l'évaporation entre les deux dates, D_r (mm), le drainage entre les deux dates, P_r (mm), le prélèvement par préleveurs entre les deux dates et ε , le défaut de bilan entre les deux dates englobant l'ensemble des erreurs réalisées sur tous les autres termes.

Pour prélever de manière non-destructive de l'eau à différentes profondeurs dans les colonnes, nous avons utilisé des préleveurs construits et testés spécifiquement pour les ETM (Figure 15). Pour chacune des colonnes, trois préleveurs ont été installés aux profondeurs suivantes : 17,5 cm, 30 cm et 55 cm, afin de prélever la solution du sol de manière homogène et d'éviter tout biais de mesure. Nous avons également prélevé les eaux qui drainent à l'exutoire des colonnes (profondeur = 85 cm).

2.2. Modalités expérimentales et mesures chimiques

En terme d'épandage de lisier de porc, il était imposé (au démarrage du projet, depuis la législation a changé) aux utilisateurs de ne pas dépasser les quantités d'azote apportées suivantes : 350 kg.ha⁻¹ de N sur prairie et 200 kg.ha⁻¹ de N pour les autres cultures.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?



Figure 14 : dispositif en colonnes de sol remanié.

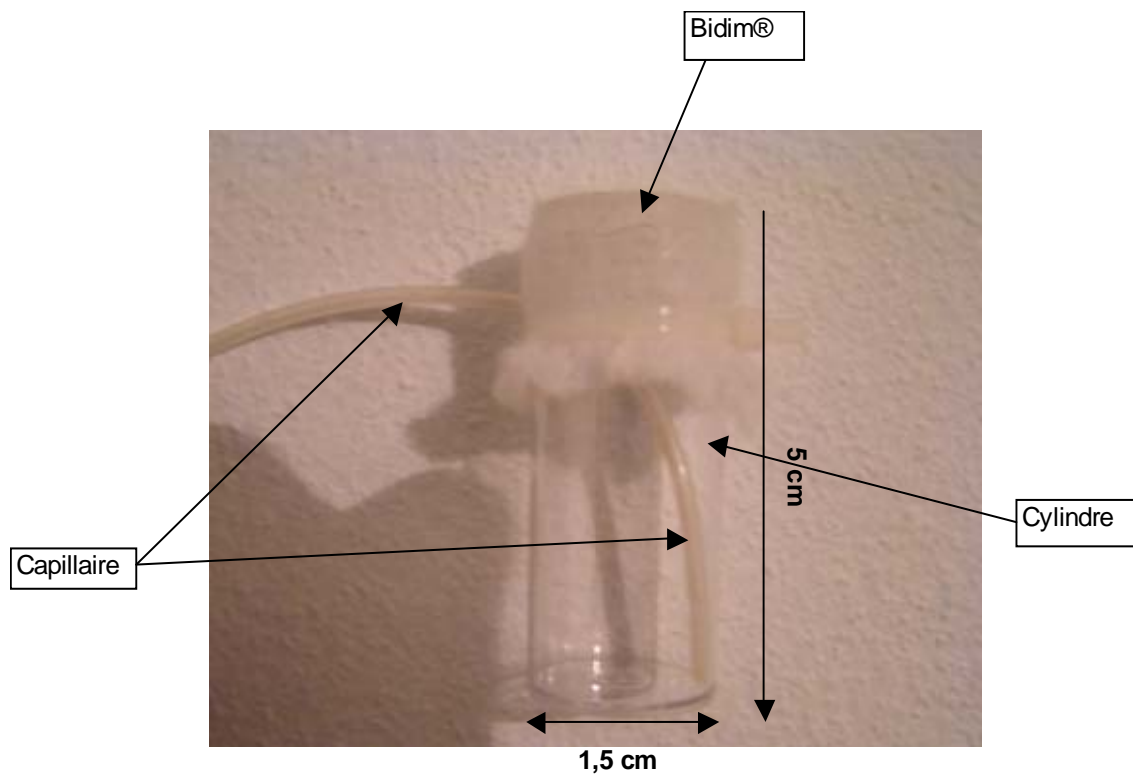


Figure 15 : préleveur de solution.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Afin d'exacerber une éventuelle influence du lisier sur la dynamique des ETM dans le sol, nous nous sommes basés sur un épandage de lisier de porc de 350 kg.ha^{-1} de N. De plus, nous avons décidé de réaliser deux apports de lisier à deux mois d'intervalle : au jour 9 et 72 de l'expérimentation. Les colonnes 1 et 2 ont reçu du lisier de porc tandis que la colonne 3 a servi de témoin.

Nous avons décidé de réaliser des apports d'eau conséquents, à savoir 100 mm deux fois par semaine et par colonne ce qui correspond à un apport de 22,08 litres d'eau par colonne et par semaine. Ainsi, au bout de cinq semaines d'apports, nous avons apporté l'équivalent d'une année entière soit 1000 mm (par rapport à la pluviométrie de la zone d'étude).

Avant le premier apport de lisier de porc, nous avons procédé à une phase de drainage qui a duré 48 jours et pendant laquelle nous avons apporté 2000 mm soit l'équivalent de deux années de pluie afin de ré-homogénéiser et de restructurer le sol. Avant chaque apport d'eau, une purge des préleveurs et une pesée des bassines d'eau récupérant les eaux de drainage ont été réalisées. Ces « exportations » d'eau ont été intégrées dans le bilan hydrique. Nous avons conditionné également un échantillon de l'eau du robinet de chaque apport dans le but de déterminer les éléments contenus dans cette eau.

Les prélèvements de la solution du sol ont été réalisés six heures après chaque apport d'eau. Il y a quatre profondeurs de prélèvement par colonne (17,5 cm, 30 cm, 55 cm et 85 cm). Pour chaque niveau de prélèvement, il y a trois préleveurs répartis uniformément au sein de la colonne, excepté pour la profondeur 85 cm qui correspond à l'exutoire.

Pour l'ensemble des prélèvements, les échantillons ont été conservés dans des récipients hermétiques pour éviter au maximum le contact avec l'air. Immédiatement après le prélèvement sont mesurés pH, Eh, la température, O₂ dissous et CE. Les éléments majeurs sont analysés par ICP-OES (Varian Vista). Les nitrates (N-NO₃) et l'ammonium (N-NH₄) ont été quantifiés par colorimétrie à flux continu (Alliance Instruments). À partir de la première aliquote non acidifiée (a), ont été dosés les éléments Cl⁻, NO₃⁻, P et S. Les aliquotes acidifiées à l'acide chlorhydrique concentré (b) ont été utilisées d'une part pour analyser les éléments Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Mn et Si, et d'autre part pour analyser les éléments traces métalliques (Cu et Zn).

Au terme de l'expérimentation, les 3 colonnes ont été démantelées et un échantillonnage des sols a été réalisé afin de mesurer les teneurs en C, P, S, Cu et Zn.

2.3. Résultats

a. Bilan hydrique

Les bilans hydriques globaux ont été calculés pour les trois colonnes entre les jours 0 et 117 (Figure 16). Les termes du bilan sont globalement similaires pour les trois colonnes et nous n'observons pas d'effet marqué du traitement (colonne témoin vs. colonnes lisier) ou de répétition (entre les colonnes lisier) sur le régime hydrique. La lame d'eau apportée en haut de colonne est conséquente (3320 mm). Elle se répartit essentiellement en lame drainée ($85 \pm 1,5$ % des apports). Les lames prélevée ($6 \pm 0,5$ % des apports) et évaporée (4,8 % des apports) représentent des termes plus faibles du bilan hydrique dont l'incidence sur le fonctionnement hydrique des colonnes n'est toutefois pas négligeable. Ainsi, la résultante de tous ces flux entraîne une variation de stock très faible (< 7 mm en valeur absolue). Enfin, le défaut de bilan est également faible (4 ± 1 % des apports), ce qui indique que les conditions expérimentales ont été bien maîtrisées. Les légères pertes peuvent être partiellement expliquées par des fuites sporadiques au niveau des sondes TDR et des capteurs de pression.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

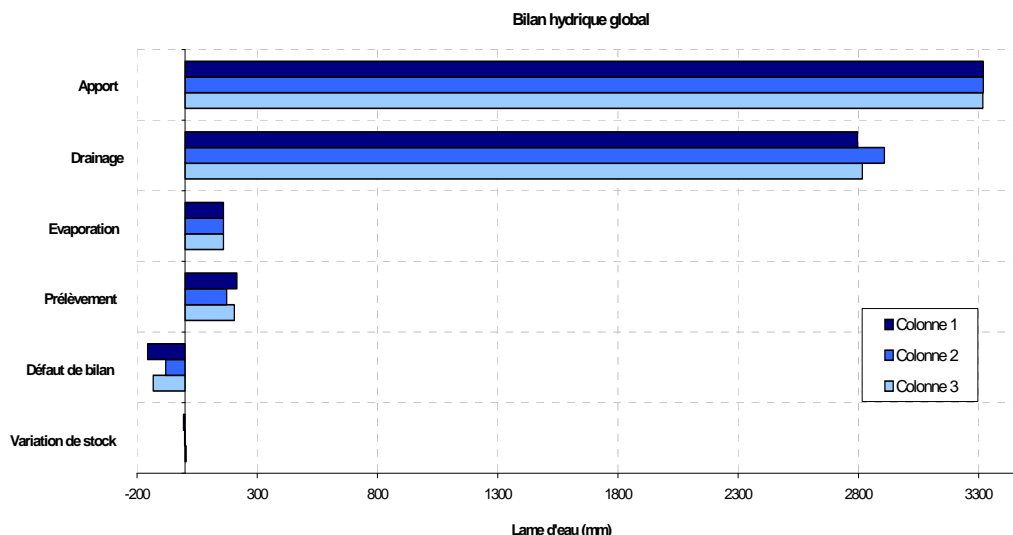


Figure 16 : bilan hydrique global des trois colonnes sur la période du jour 0 au jour 117.

b. Paramètres Physico-chimiques

Comme le montre la Figure 17 pour le niveau 1, nous observons des variations significatives au cours du temps des valeurs de pH après les apports de lisier de porc. Aux niveaux 1, 2 et 3 les valeurs de pH pour les colonnes 1 et 2 (lisier) diminuent régulièrement après chaque apport de lisier de porc tandis que le pH de la colonne témoin n'évolue pas ou peu. Cette diminution de pH est consécutive au processus de minéralisation du lisier de porc et plus particulièrement à la nitrification (i.e. la transformation des $N-NH_4$ en $N-NO_3$ qui s'accompagne d'une libération d'ions H^+). Nous avons également observé que cette diminution de pH au sein des colonnes lisier est plus faible avec la profondeur ce qui s'explique avec une diminution de la minéralisation avec la profondeur (conditions moins favorables en profondeur et décroissance de la quantité de $N-NH_4$ nitrifiable).

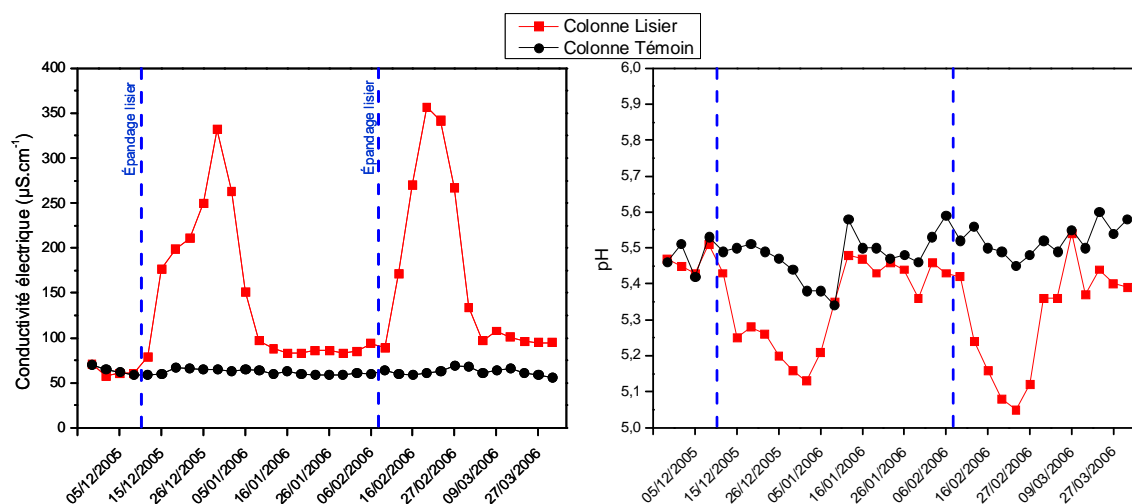


Figure 17 : évolution de la CE et du pH en fonction du temps pour le premier niveau de prélèvement.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

La Figure 17 permet de constater des variations significatives au cours du temps des valeurs de conductivité électrique après chaque apport de lisier de porc. En effet, la conductivité électrique des colonnes 1 et 2 augmente significativement après chaque apport de lisier par rapport à la colonne 3 (témoin) et ceci pour chaque niveau de prélèvement.

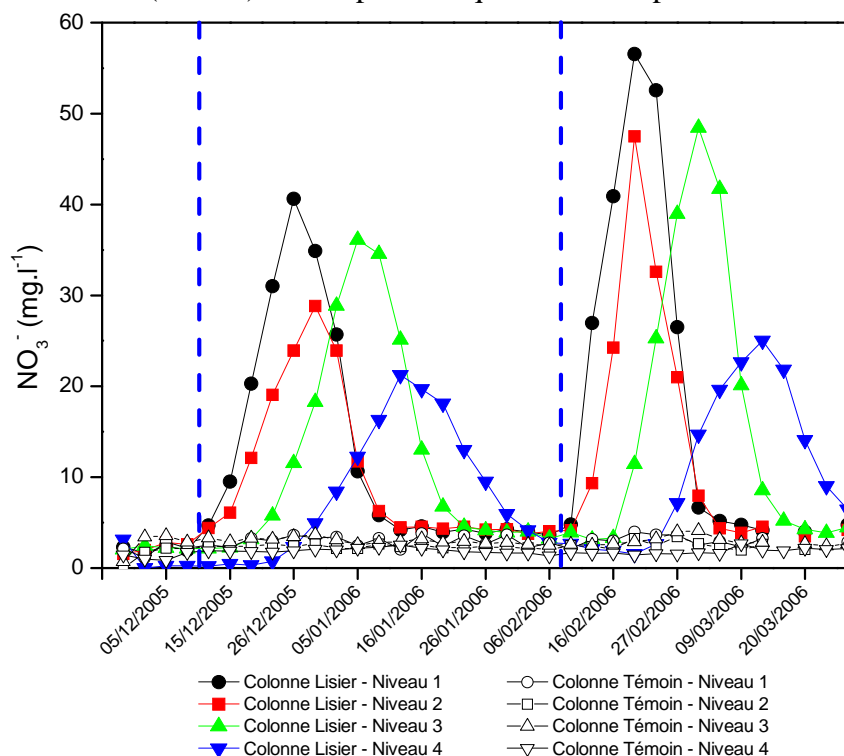


Figure 18 : évolution de la teneur en nitrates en fonction du temps pour les quatre niveaux de prélèvement

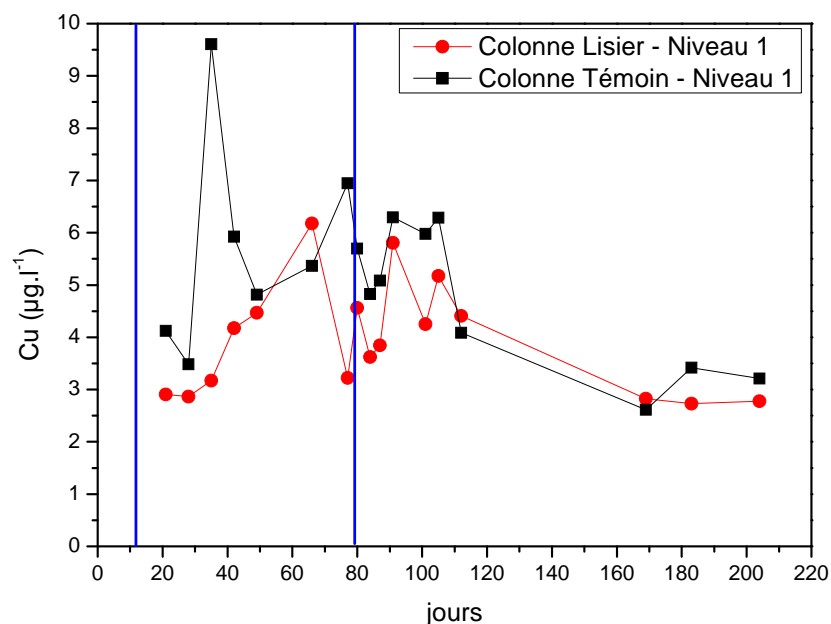


Figure 19 : évolution de la concentration en Cu en fonction du temps pour le premier niveau de prélèvement

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

c. ETM : Cu et Zn

Contrairement aux nitrates, par exemple, qui migrent progressivement dans les colonnes de sol ayant reçu du lisier (Figure 18), les analyses des solutions du sol et leur cumul sur de grandes périodes n'ont pas montré de flux de Cu et de Zn significatifs à la base des colonnes ni même aux profondeurs intermédiaires à l'intérieur des colonnes (Figure 19). La Figure 20 montre les concentrations en cuivre et zinc contenus dans le sol des colonnes en fin d'expérimentation. Il semble qu'ils n'ont pas migré en profondeur et qu'ils sont (i) restés en surface ou (ii) sont restés adsorbés sur le complexe d'échange de surface. Concernant le plomb, le cadmium, le chrome et le nickel, nous n'observons aucune différence entre l'apport et le témoin, le lisier est étant peu pourvu. Cela signifie que ces deux éléments sont immobilisés dans les premiers centimètres du sol. Afin de vérifier que Cu et le Zn apportés par le lisier n'ont pas migré au-delà de la couche 0 – 10 cm, nous avons calculé les quantités de Cu et Zn restantes dans le sol et les quantités apportées par le lisier (Tableau 7).

Tableau 7 : estimation de l'accumulation de Cu et Zn en fin d'expérimentations.

	Quantité d'élément apporté par les deux épandages de lisier de porc	Quantité d'élément mesuré dans la tranche de sol 0-10 cm pour les colonnes lisiers A	Quantité d'élément mesuré dans la tranche de sol 0-10 cm pour la colonne témoin B	A-B
Cu (mg)	230	870	610	260
Zn (mg)	620	3375	2640	735

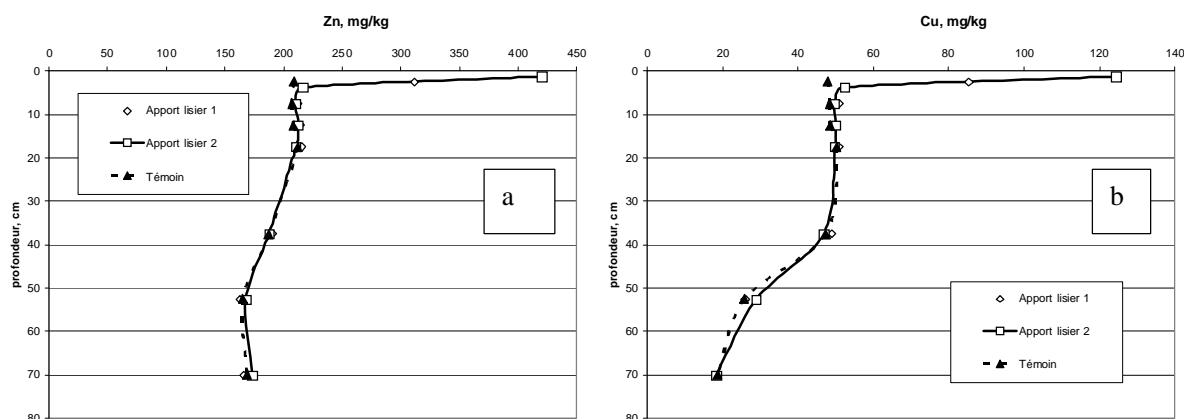


Figure 20 : concentration en Zn et Cu dans le sol des colonnes (témoin et lisier) au terme de l'expérimentation.

La différence des quantités de Cu et Zn dans la tranche 0-10 cm des colonnes lisier et témoin est très proche des quantités de Cu et Zn déterminés à partir des concentrations des lisiers de porc. Autrement dit, Cu et Zn sont bien accumulés dans les premiers centimètres du sol.

Ces expériences de colonnes ont été conduites avec le sol de La Mare qui est un nitisol. Nous avons alors voulu étudier le comportement de ces deux éléments pour une autre couverture pédologique (cambisol andique) sur la parcelle expérimentale des Colimçons.

III. Volet Etude In-situ

1. Description du dispositif de terrain des Colimaçons

Le site expérimental se situe aux Colimaçons (55° 18' E - 21° 07' S), dans les hauts de l'Ouest (commune de Saint-Leu), à 780 m d'altitude. Cette station peut être considérée comme représentative des conditions des hauts de l'Ouest et du Sud de l'île. Les hauts de l'Ouest sont essentiellement agricoles, avec des élevages, des cultures de canne à sucre, des cultures vivrières et maraîchères. La parcelle cultivée est divisée en deux parties afin d'y appliquer deux traitements : le premier traitement avec apport de lisier (Parcelle Lisier) et le deuxième traitement sans apport de lisier (Parcelle Témoin). En novembre 2006 et juin 2007, deux nouveaux épandages ont été réalisés sur la parcelle. La quantité de lisier apporté a été multipliée par deux par rapport aux épandages précédents. Entre 2001 et 2005, les parcelles étaient cultivées en avoine l'hiver et en maïs. A partir d'octobre 2006, un nouveau couvert végétal a été mis en place, le choix s'est porté sur la traînage (Osterdamia pungens).

Entre 2001 et fin 2007, la quantité totale de lisier de porc apporté sur la parcelle est de 9400 litres pour 589 m², soit environ 16 l.m⁻². En tenant compte des concentrations en Zn et Cu des lisiers, ceci représente un apport de 0,32 g de Zn.m⁻², 0,18 g de Cu.m⁻², et 800 unités d'azote par hectare.

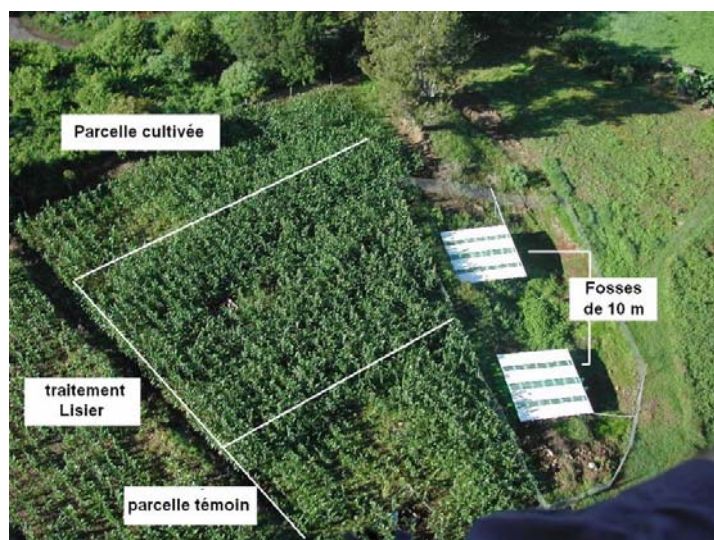


Figure 21 : photo aérienne du site étudiés (Payet 2005).



Figure 22 : épandage de lisier

2. Etude de l'impact de l'épandage de lisiers de porc sur la teneur en ETM du sol : variabilité spatiale en surface (0-20 cm)

Les prélèvements de surface ont été effectués durant le mois de juin 2006 sur l'ensemble des deux parcelles puis en novembre 2007. Ils ont été réalisés au centre de chaque carré de 5 m de côté résultant du maillage des parcelles. Au centre de chaque carré, trois carottages ont été effectués au moyen d'une gouge en inox (0 à 20 cm). Les trois carottes ont été mélangées afin de créer un échantillon moyen représentatif et stockés avant analyse. Au total 36 échantillons (21 pour la parcelle lisier et 15 pour la parcelle témoin) ont été collectés puis analysés par Fluorescence X.

Comme le montrent la Figure 23 et le Tableau 8, nous observons une augmentation significative des concentrations en Cu de la parcelle lisier par rapport à la parcelle témoin. Les épandages de lisier sont à l'origine d'une augmentation moyenne de 6 mg.kg⁻¹ en 2006 et 9 mg.kg⁻¹ en 2007. Pour le zinc, l'augmentation montrée dans la Figure 23 (+ 3 mg.kg⁻¹ en 2006 et + 6 mg.kg⁻¹ en 2007) n'est pas significative du point de vue statistique (Tableau 8).

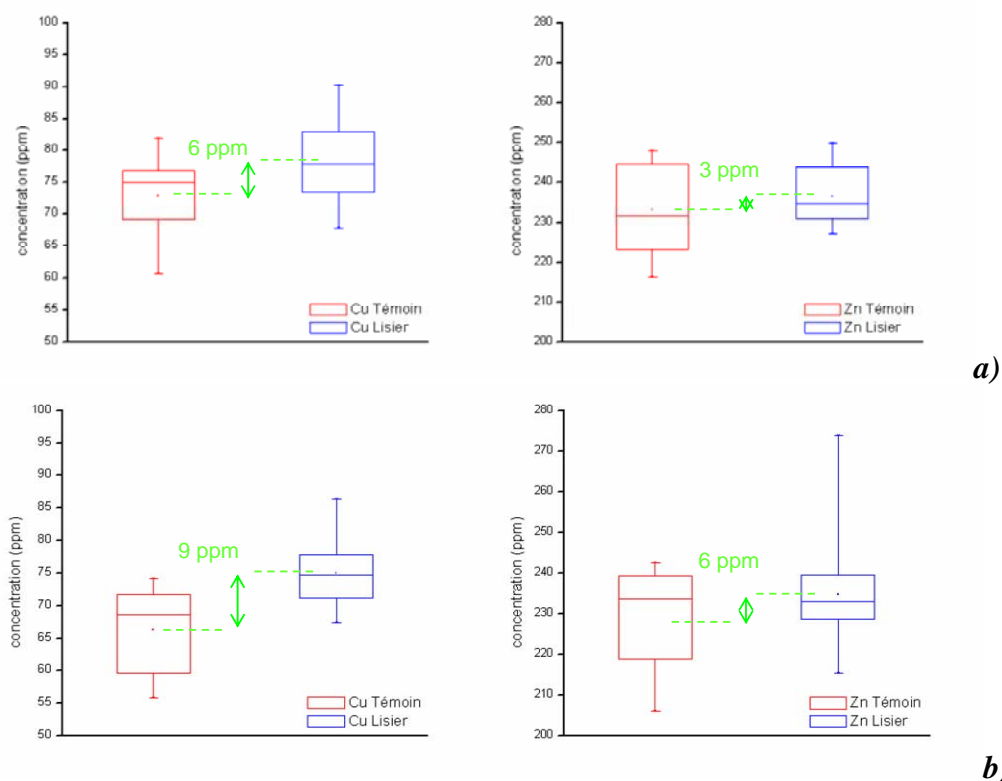


Figure 23 : concentrations en Cu, Zn et Ni mesurées les parcelles lisier et témoin en a) 2006 et b) 2007.

Tableau 8 : comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle lisier par rapport à la parcelle témoin pour les années 2006 et 2007

	Cu 2006	Cu 2007	Zn 2006	Zn 2007	Ni 2006	Ni 2007
Lisier	78.9 ± 5.9 a*	75.0 ± 4.8 a	236.5 ± 6.7 a	234.8 ± 11.8 a	105.19 ± 4.5 a	100.2 ± 3.0 a
Témoin	72.9 ± 5.6 b	66.3 ± 6.2 b	233.1 ± 5.7 a	229.0 ± 12 a	105.1 ± 3.7 a	105.1 ± 3.7 a

* les valeurs suivies de lettres différentes dans la même colonne sont significativement différentes au seuil 5 % du test-t sur deux échantillons.

Après avoir quantifié l'accumulation des ETM en surface des sols, nous avons tenté de déterminer la mobilité potentielle de Cu et Zn suite à l'épandage de lisier de porc sur ces

parcelles en étudiant la composition chimique des solutés qui drainent à 60 cm de profondeur des parcelles témoin et lisier

3. Flux hydriques et transferts de solutés sur la parcelle des colimaçons

3.1. Dispositifs de mesure sur la parcelle des colimaçons

Le dispositif de mesure comprend 4 sites de mesures (2 sur la parcelle témoin et 2 sur la parcelle lisier). Chaque site de mesure est constitué de 2 sondes TDR (à 30 cm et 60 cm, Campbell CS616), 2 Tensiomètres Automatiques (à 45 cm et 75 cm, SDEC STCP 850), et d'un lysimètre à mèche à 60 cm de profondeur (Figure 24). Les tensiomètres et les TDR sont reliés à une centrale d'acquisition (Campbell CR10X). Ce dispositif est complété par une station météorologique ainsi par des parcelles de ruissellement.

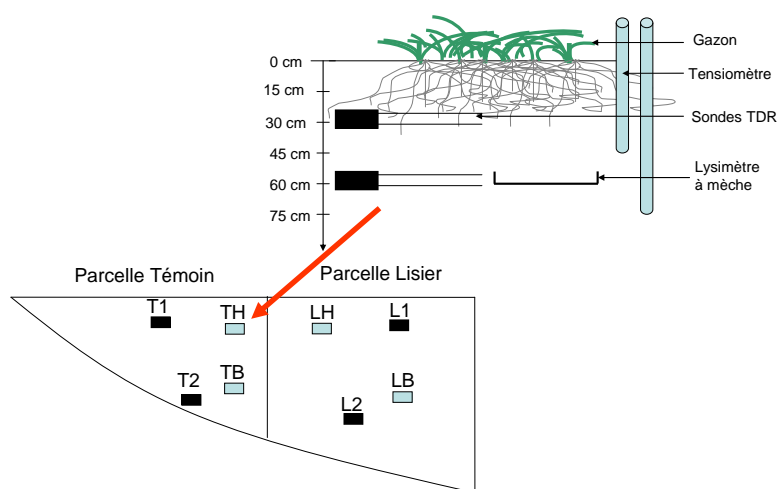


Figure 24 : situation de la nouvelle instrumentation sur la parcelle des Colimaçons.

3.2. Le bilan hydrique

Nous cherchons à appréhender et quantifier les flux hydriques entre les différents compartiments et plus particulièrement les pertes d'eau par lessivage. Le bilan hydrique d'une tranche de sol peut se calculer avec l'équation suivante :

$$P - R - ETR - D - \Delta S = 0 \quad (1)$$

ΔS est la variation du stock d'eau entre deux instant t_1 et t_2 ; P, R, ETR et D sont respectivement les lames d'eau (mm) précipitée, ruisselée, évapotranspirée et écoulee à la base du profil sur cette période de temps. Afin de calculer ce bilan hydrique certain termes ont été mesurés tel que la pluie, l'évapotranspiration réelle et le ruissellement. L'acquisition des ces données a été faite lors de la saison de pluies 2006 (jour 1 à 120) et lors d'une expérimentation d'arrosage (jour 180 à 280). L'expérimentation en arrosage permet de « simuler » artificiellement une saison des pluies.

Les autres termes du bilan hydriques, c'est-à-dire la variation du stock d'eau et le drainage seront estimés par modélisation. Le modèle utilisé à cette fin est HYDRUS-1D (Šimunek et al., 2000). Le programme donne en sortie du modèle les courbes de flux. Plusieurs étapes sont nécessaires à la modélisation des flux d'eau à 60 cm. Etape a : utiliser une solution inverse pour estimer les paramètres hydrauliques du sol. Les données de d'humidité (θ) et de tension de l'eau (h) issus des mesures effectuées sur le mois de février 2007 sont utilisés pour calculer les paramètres des équations de Brooks and Corey des courbes de rétention (équation 2) et de

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

conductivité hydraulique non saturée (équation 3), par modélisation inverse. Le modèle de paramétrisation des propriétés hydrodynamiques choisi est celui de brooks and corey (équation 1 et 2), pour lequel on ne tient pas compte de l'hystérèse. Les paramètres θ_s , α , n , K_s sont optimisés, tandis que θ_r est fixé à la valeur minimale observée sur la totalité des mesures de θ observées. Etape b : validation des paramètres θ_s , α , n , K_s optimisés par le modèle par comparaison des valeurs de θ et de h simulées aux valeurs mesurées sur l'ensemble de la durée d'acquisition des données. Etape c : simulation des flux d'eau à 60 cm. Les résultats de ce calcul de flux sont montrés dans la Figure 25.

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \begin{cases} |\alpha h|^{-n} & h < -\frac{1}{\alpha} \\ 1 & h \geq -\frac{1}{\alpha} \end{cases} \quad (2)$$

$$K(\theta) = K_s \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{\frac{2}{nm} + 3} \quad (3)$$

Si on reprend l'équation 1, nous pouvons estimer le défaut de bilan par rapport aux bilans hydriques de la saison des pluies et de l'expérimentation d'arrosage (Figure 25). Il faut préciser que le ruissellement est nul pour la saison de pluies et l'expérimentation d'arrosage. Ces défauts de bilan calculé sont de 0,13 m pour la saison des pluies et de 0,07 m pour l'expérimentation d'arrosage.

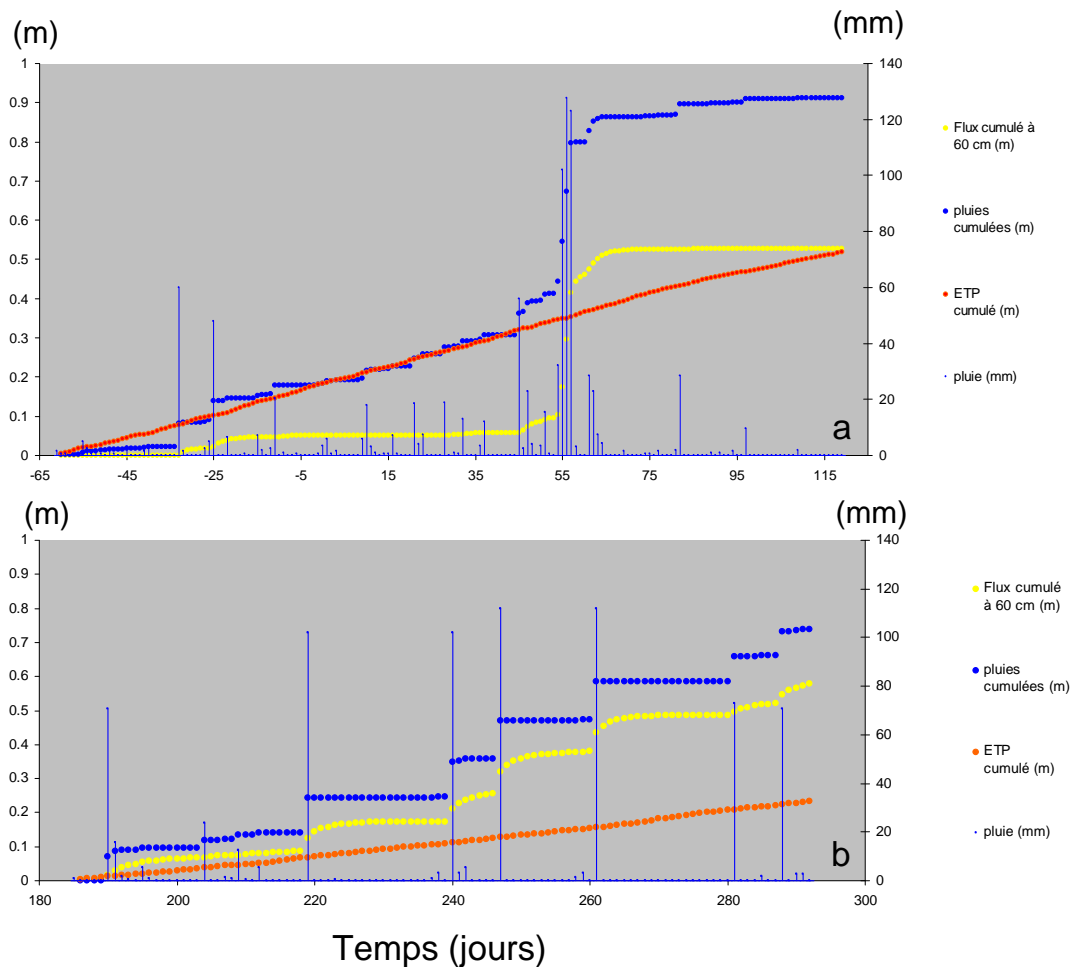


Figure 25 : bilan hydrique, a) pour la saison des pluies 2007 et b) pour l'expérimentation d'arrosage

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Les mesures pour la saison des pluies ont été réalisées entre le 1 novembre 2006 et le 30 avril 2007. Le 1 janvier 2007 a été choisi arbitrairement comme le jour 0. La saison des pluies est donc étalée entre les jours -62 à 120. Dans sa globalité la saison des pluies 2006-2007 est inférieure à la moyenne saisonnière puisque les pluies cumulées sur la saison des pluies ne représentent que 0,91 m contre 1,25 m la moyenne des saisons des pluies dans les hauts de l'ouest de la Réunion (Chopart 2003). En effet malgré un mois de février pluvieux avec un cyclone les jours 55, 56 et 57, les précipitations du reste de la saison des pluies sont inférieures à la moyenne saisonnière. L'ETP (0,085 m/mois) est proche des valeurs moyennes (0,09 m/mois). Pour ces deux raisons : des pluies globalement faibles et des ETP moyennes, le drainage de la saison des pluies 2006-2007 (0,53 m sur 6 mois soit 0,09 m/mois) est inférieur au drainage moyen pour les colimaçons (0,71 m sur 6 mois soit 0,11 m/mois). Il faut noter que 60 % du drainage total sur toute la saison des pluies est lié au cyclone.

L'expérimentation d'arrosage a eu lieu entre le 1 juillet 2007 et le 17 octobre 2007, donc des jours 182 à 292. Cette période correspond à la saison sèche mais aussi à l'hiver à La Réunion. Ceci entraîne des ETP (0,064 m/mois) inférieures à l'ETP moyenne d'une saison des pluies (0,09 m/mois). Nous avons tenu compte de cette différence lors du calcul des apports d'eau, afin de ne pas surestimer le drainage. Ceci explique que les pluies cumulées sur les 4 mois de l'expérimentation (0,74 m) soient inférieures à la moyenne saisonnière (1,25 m). Cet écart est aussi en partie du au fait que l'expérimentation d'arrosage ne simule que les 4 mois les plus pluvieux d'une saison des pluies moyenne qui dure en fait 6 mois à La Réunion. Le drainage de l'expérimentation d'arrosage (0,58 m sur 4 mois soit 0,15 m/mois) est donc bien représentatif des 4 mois les plus pluvieux mais sous estime sans doute le drainage total moyen pour les colimaçons.

3.3. Transferts de solutés et bilan de masse

Les 32 millilitres homogénéisés, sont filtrés à 0,2 μm puis conditionnés dans 3 aliquotes de 10 ml et 1 aliquote de 1.5 ml. Les mesures de pH, le potentiel redox (Eh), la température (T°), et la conductivité électrique sont réalisées immédiatement après le prélèvement dans l'aliquote (a) (Figure 26). L'aliquote (b) traitée à l'azide de sodium permettra de mesurer les teneurs en carbone organique dissous (COD). Les anions (NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- et CO_3^{2-}) sont quantifiés par électrophorèse capillaire à partir de l'aliquote non acidifiée (c). Les éléments majeurs Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Mn, et Si, ainsi que les traces Cu et Zn sont analysés à partir de l'aliquote acidifiée à l'acide nitrique concentré (d) par ICP-MS.

La modélisation des flux d'éléments (Figure 27) a été faite selon l'équation 5 :

$$F_i = C_i \times F_e \quad (5)$$

Avec F_i le flux d'éléments i (en $\text{g.m}^{-2}.\text{jrs}^{-1}$), C_i la concentration de la solution de sol prélevée à 60 cm de profondeur en éléments i (en g.l^{-1}), F_e le flux d'eau à 60 cm de profondeur calculé avec HYDRUS (en $\text{l.m}^{-2}.\text{jrs}^{-1}$). Le programme donne le flux d'eau pour chaque jour, mais nous n'avons mesuré la concentration qu'une fois par semaine. Nous avons donc considéré que la concentration était constante pour toute la semaine ainsi nous avons pu calculer un flux d'élément journalier.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

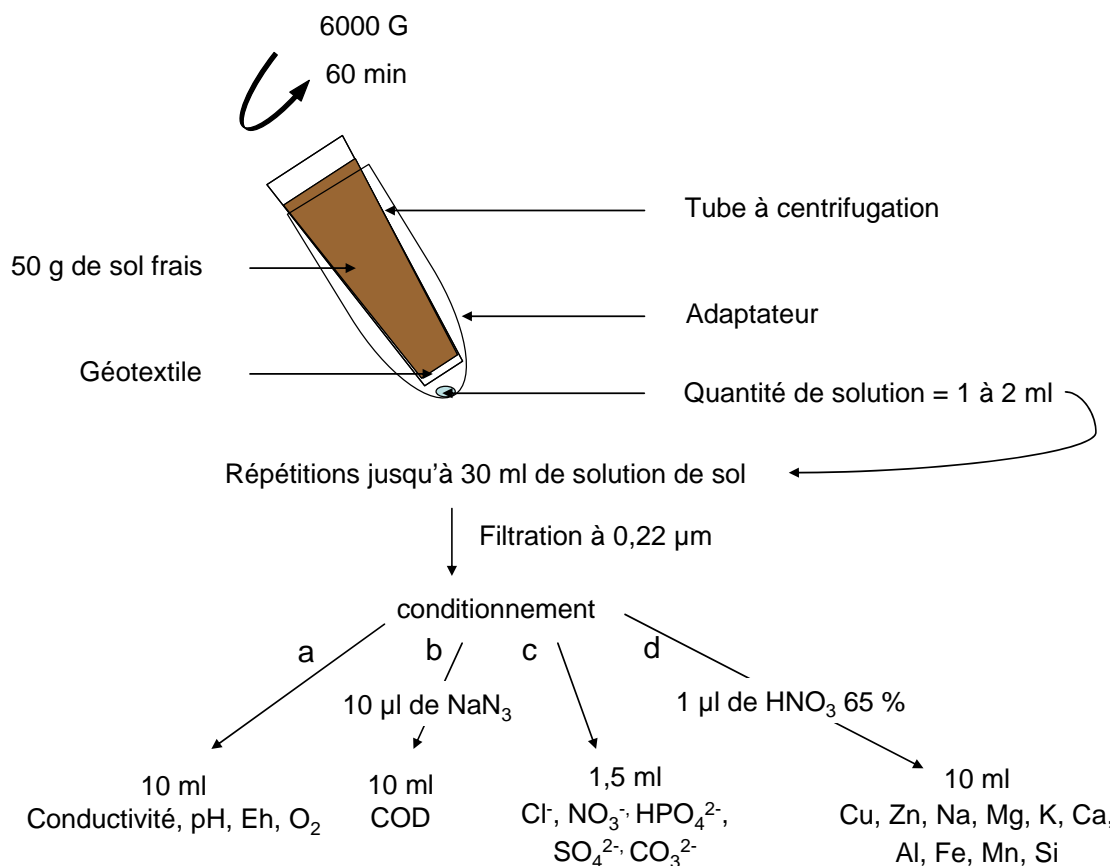


Figure 26 : traitement des solutions de sol prélevées

Tableau 9 : bilan de masse réalisé au terme de l'expérimentation in-situ.

	Na	Mg	Cu	Zn
Quantité d'élément apporter avec le lisier (g) ^a	7524	6914	205	349
Quantité cumulé d'élément drainé à 60 cm sur la parcelle Lisier (g) ^b	11385	4972	14,83	213,12
Quantité cumulé d'élément drainé à 60 cm sur la parcelle Témoin (g) ^c	6905	605	14,71	218,9
Perte nette (g) ^d	4480	4367	0,12	-5,78
Perte (% de l'apport)	60%	63%	0,1%	-1,7%
Accumulation nette (g) ^e	3044	2547	204,88	354,78
Accumulation (% de l'apport)	40%	37%	99,9%	101,7%
Concentration entre 0-20 cm Lisier (mg.kg ⁻¹)	1961 ± 231 a	8520 ± 314 a	69 ± 8.5 a	236 ± 19.8 a
Concentration entre 0-20 cm Témoin (mg.kg ⁻¹)	2065 ± 119 a	8890 ± 301 a	74.7 ± 4.7 b	233 ± 8.2 a

^a quantité totale d'éléments provenant des deux apports de lisier de novembre 2006 et juillet 2007 drainé à 60 cm de profondeur.

^b quantité totale d'éléments provenant des deux apports de lisier de novembre 2006 et juillet 2007 accumulé entre 0 et 60 cm.

^c Les valeurs suivies de lettres différentes dans la même colonne sont significativement différentes au seuil 5 % du test-t sur deux échantillons.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Comme le montre la Figure 27, le flux de Na à 60 cm de profondeur est plus important pour la parcelle lisier que pour la parcelle témoin. Ceci indique que le sodium provenant du lisier de porc est mobile dès la première année après l'épandage de lisier de porc. Par contre, il n'y a pas de différence significative entre la parcelle lisier et la parcelle témoin pour les flux de Cu et Zn.

De même que pour l'expérimentation en colonne (chapitre II), nous avons réalisé des bilans de masse (Tableau 9) entre les quantités d'éléments apportées et les quantités d'éléments exportées afin d'estimer les pourcentages d'accumulation des ETM.

Le bilan de masse de Na indique que 60 % du Na du lisier de porc est drainé en dessous de 60 cm de profondeur dès la première année après l'épandage. 40 % du Na s'est donc accumulé dans le sol entre 0 et 60 cm de profondeur. Cependant, les épandages de lisier n'entraînent aucune différence significative entre les parcelles lisier et témoin pour la concentration de Na entre 0 et 20 cm. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'apport de Na du lisier ne représente que 12 % de la quantité totale de Na présent dans le sol. L'accumulation représente ainsi 4,8 %, ce qui est inférieur à la variabilité spatiale de Na dans le sol (11,5 %).

Le bilan de masse de Cu montre qu'il s'accumule en totalité dans le sol entre 0 et 60 cm. Les épandages de lisier entraînent en effet une différence significative entre les parcelles lisier et témoin pour la concentration de Cu entre 0 et 20 cm. Nous avons pu observer cette différence puisque l'apport de Cu avec le lisier représente 9,2 % de la quantité de Cu présent dans le sol, ce qui est supérieur à la variabilité spatiale (6,7 %). Cependant, cette différence de concentration (6 ppm) ne représente que 40 % de la totalité de Cu apporté avec les épandages de lisier. Les 60 % de Cu qui restent ont dû s'accumuler entre 20 et 60 cm.

Le bilan de masse Zn montre qu'il s'accumule en totalité dans le sol entre 0 et 60 cm. Le Zn ne montre pas de différence significative de concentration de surface (0-20 cm) entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin. Ceci est dû à la faible quantité apportée avec le lisier par rapport à la quantité de Zn dans le sol. En effet, la variabilité spatiale du Zn est d'environ 8 %, l'apport de 4,6 % est trop faible pour voir une différence significative.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

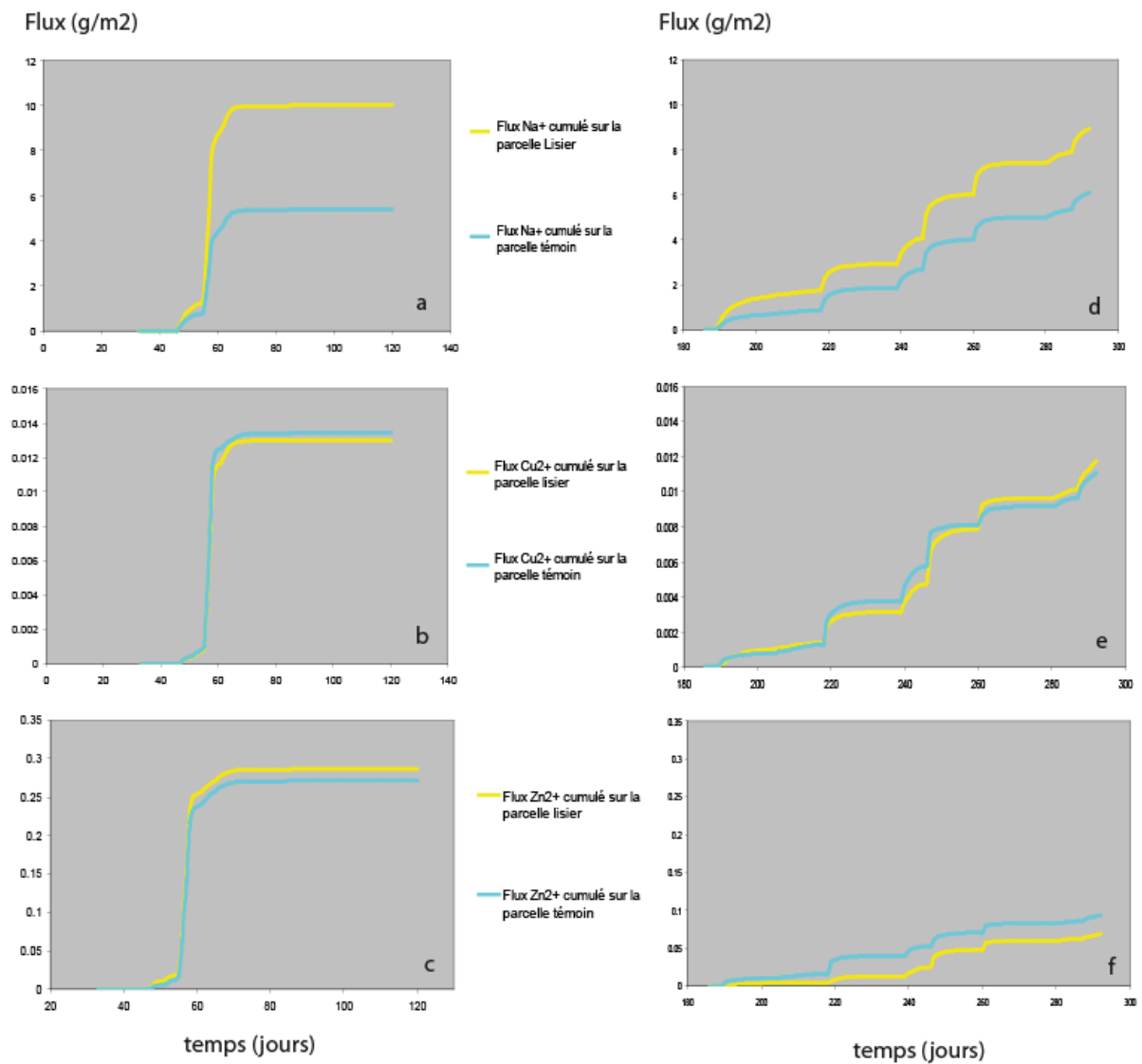


Figure 27 : comparaison des flux de Na, Cu et Zn à 60 cm de profondeur sur les parcelles témoin et lisier a), b) et c) pour la saison des pluies 2006 et c) d) et f) pour

Références bibliographiques

- Bertsch, P.M. and Hunter, D.B., 2001. Applications of synchrotron-based X-ray microprobes. *Chemicals Reviews*, 101(6): 1809-1842.
- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G. and Ryan, J.A., 2005. Methods for Speciation of Metals in Soils: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 34(5): 1707-1745.
- Doelsch, E., Deroche, B. and Van de Kerchove, V., 2006a. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean). *Chemosphere*, 65(2): 286-293.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., 2006b. Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean). *Geoderma*, 134(1-2): 119-134.
- FAO, 1998. World reference base for soil resources. World soil resources reports, 84. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, vii, 88 pp.
- Genevini, P.L. and Adani, F., 1997. Heavy metal content in selected European commercial composts. *Compost Science & Utilization*, 5(4): 31.
- Gräber, I., Hansen, J. and Olesen, S., 2005. Accumulation of Copper and Zinc in Danish Agricultural Soils in Intensive Pig Production Areas. *Danish Journal of Geography*, 105(2): 15-22.
- Jondreville, C., Revy, P.S., Jaffrezic, A. and Dourmad, J.Y., 2002. Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'Homme et l'environnement. *INRA Prod. Anim.*, 15(4): 147-165.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Fla., 413 pp.
- Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E. and Marmiroli, N., 2003. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil*, 250(2): 249-257.
- Marcato, C.E., Pinelli, E., Pouech, P., Winterton, P. and Guiresse, M., 2008. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. *Bioresource Technology*, 99(7): 2340-2348.
- Menzi, H. and Kessler, J., 1998. Heavy metal content of manures in Switzerland. In: J.M.a.M.-N. Maudet (Editor), 8th international Conference on the FAO ESCORENA Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture. CEMAGREF, Rennes, pp. 495-506.
- Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Williams, J.R. and Unwin, R.J., 1999. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology*, 70(1): 23-31.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C. and Chambers, B.J., 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311(1-3): 205-219.
- Payet, N., Moussard, G., Van de Kerchove, V. and Doelsch, E., 2008. Composts de déchets verts urbains réunionnais : origine des concentrations élevées en Eléments Traces Métalliques (ETM), Chambre d'Agriculture de La Réunion - Cirad.
- Payne, G.G., Martens, D.C., Kornegay, E.T. and Lindemann, M.D., 1988. Availability and form of copper in three soils following eight annual applications of copper-enriched swine manure. *Journal of Environmental Quality*, 17(4): 740-746.
- Revy, P.S., Jondreville, C., Dourmad, J.Y. and Nys, Y., 2003. Le zinc dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel et risque potentiel pour l'environnement. *INRA Prod. Anim.*, 16(1): 3-18.
- Sager, M., 2007. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(6): 1383-1390.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- Sutton, A.L., Nelson, D.W., Mayrose, V.B. and Kelly, D.T., 1983. Effect of copper levels in swine manure on corn and soil. *Journal of Environmental Quality*, 12(2): 198-203.
- Ure, A.M. and Davidson, C.M., 2001. *Chemical speciation in the environment*. Blackwell Science, Oxford ; Malden, MA, xvi, 452 pp.
- Veeken, A. and Hamelers, B., 2002. Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. *Science of The Total Environment*, 300(1-3): 87-98.

ANNEXE : TEXTES DES PUBLICATIONS

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PARUES

- Doelsch, E. et al., 2006. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7602-7608.
- Doelsch, E., Moussard, G. and Saint Macary, H., 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*, 143(1-2): 168-179.
- Levard, C. et al., 2008. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube. *Journal of American Chemical Society*, 130(18): 5862-5863.

New combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol

Emmanuel Doelsch^{†}, Isabelle Basile-Doelsch[§], Jérôme Rose[‡], Armand Masion[‡], Daniel Borschneck[‡], Jean-Louis Hazemann[◇], Hervé Saint Macary[†] and Jean-Yves Bottero[‡]*

[†]CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Station de La Bretagne, BP 20, Saint-Denis Messagerie Cedex 9, La Réunion, F-97408 France.

[§]IRD-La Réunion UMR 161 (LSTUR), BP 172, Sainte-Clotilde Cedex, F- 97492 France.

[‡]CEREGE UMR 6635 CNRS – Université Paul Cézanne Aix-Marseille III; IFR PMSE 112, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, Aix-en-Provence Cedex 04; F-13545 France.

[◇]Laboratoire de Cristallographie, BP 166, Grenoble Cedex 09, F-38042 France.

*Corresponding author. Phone: (262) 262 52 80 30; fax: (262) 262 52 80 21; e-mail address: emmanuel.doelsch@cirad.fr

Abstract:

Studying speciation of heavy metals instead of their total concentration in a complex matrix such as soil is a scientific challenge that requires a combination of different analytical techniques. We compared the speciation of Cr within an andosol (island of Réunion) by using X-ray absorption spectroscopy (XAS) and sequential extraction. Contradictory results were obtained since the fraction of Cr bound to organic matter was detected only with the latter method. As bulk soil is rather complex, its fractionation by a densimetric method decreased its heterogeneity. We found that 60% Cr was within chromite-type primary minerals. Weathering of these phases led to Fe and Cr release, eventually resulting in either coprecipitation as mixed Fe-Cr oxyhydroxide (16% total Cr) or precipitation of a Cr oxyhydroxide (5% total Cr). Our results also revealed that 13% Cr was bound to organic matter. The organic matter was complexed with mineral phases to form organomineral complexes with a density ranging from 1.9 to 2.6. The use of an original density fractionation based sample preparation allowed identification of the role of organic matter in chromium speciation within an andosol and to overcome the difficulties of EXAFS to detect light elements in the vicinity of heavy elements.

Introduction

It is essential to study the speciation of heavy metals to accurately determine their mobility, bioavailability and potential toxicity. Chromium is quite significant in this respect, since its two common oxidation states present in the environment differ drastically in terms of charge,

physicochemical properties, chemical and biochemical reactivity. Cr^{3+} is considered to be an essential trace element for the functioning of living organisms responsible for glucose and lipid metabolism in mammals (Anderson, 1989). Conversely, Cr^{6+} is an oxidizing agent that can diffuse across cell membranes while inducing toxic reactions in humans (skin allergies, dermal necrosis, bronchogenic carcinoma) (Kotas and Stasicka, 2000; Shanker et al., 2005). Moreover, Cr^{6+} compounds are usually highly soluble, mobile and bioavailable in comparison to barely soluble Cr^{3+} species (Fendorf, 1995).

In non-contaminated soils, Cr is inherited from parent rocks. The Cr released during the weathering of bearing phases (spinel or silicates) can subsequently react with various soil components: Cr can substitute Fe in oxides and oxyhydroxides (Schwertmann et al., 1989), sorbed on surface of Fe oxides (Charlet and Manceau, 1992), substitute Al in octahedral layer of clays, sorbed on surface of phyllosilicates (Brigatti et al., 2000) or can be complexed into stable organomineral complexes (Kaupenjohann and Wilcke, 1995). These reactions have been mainly examined in batch experiments with pure and synthetic component. Few studies deal with the speciation of Cr within actual soil (Becquer et al., 2003; Gasser et al., 1995; Koleli, 2004; Oze et al., 2004; Soubrand-Colin et al., 2005) and the analytical techniques used by the authors (X-ray diffraction, sequential extraction, microscopy, etc.) failed to quantify the Cr repartition between the different soil components.

Analysis of heavy metal speciation within a multi-component system such as soils is still a scientific challenge requiring a combination of several analytical techniques (Morin et al., 2001). They should enable to differentiate the potential heavy metal-bearing phases (e.g. primary minerals, secondary minerals, organics ...) and to describe the different types of interaction between heavy metals and soil components (e.g. sorption, precipitation, etc.). Recent advances in synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) have led to important innovations and increased our knowledge on trace element speciation (Manceau et al., 2002). Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy is a very powerful technique for describing the local environment of a target atom, but still needs improvements for the use with complex matrices.

First, this spectroscopy provides information about the predominant species, so minor phases can be overlooked without appropriate sample preparation. In recent studies, selective sequential extraction was combined with EXAFS spectroscopy to investigate zinc (Scheinost et al., 2002) and arsenic (Cances et al., 2005) speciation in soils. Nevertheless, problems involving the non-selectivity of reagents or readsorption of elements following release are frequently reported (Martin et al., 1987).

Also, using EXAFS it is frequently difficult to detect "light" neighboring atoms (such as C) around heavier ones. The role of organic matter in heavy metal sorption could thus be overlooked when considering soils with a complex mixture of heavy metal-bearing phases.

Here we report the speciation of Cr within an andosol. We used a new approach based on physical soil fractionation prior to speciation analyses in order to overcome the cited shortcomings of EXAFS. The objective was to separate the different minerals and organomineral complexes according to their density. These separations were performed to limit the number of Cr-bearing phases for each fraction and to facilitate the study of Cr speciation.

The advantages of this novel method are evaluated by comparing:

- chemical sequential extraction and Cr K-edge EXAFS analysis of bulk soil;
- the results of chemical analysis and Cr K-edge EXAFS analysis of the densimetric soil fractions.

Materials and Methods

Soil localization, sampling procedure and soil properties. We studied a silic Andosol from the volcanic island of Réunion (FAO, 1998). The soil was developed from a phreato-magmatic deposit from the Piton de la Fournaise volcano (Abchir et al., 1998). The sampling site was located on the windward coast (21°09' S; 55°46' E; elevation 470 m) under a secondary tropical forest (mean precipitation 3460 mm.yr⁻¹; mean temperature 23.2°C). In a pit, the homogeneous andic horizon was collected within the 22 to 50 cm depth range and subsampled from 40 to 50 cm depth for the density fractionation experiments.

For major and trace element analyses, the air-dried and 2 mm sieved soil sample was ground to 100 µm before dissolution. The soil was acidic (pH_{water}=4.5) and C_{organic} rich (35.9 g.kg⁻¹) at 40-50 cm depth. For the same depth SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ and Mn were respectively 24.9%; 18.9%; 16.6% and 1325 mg.kg⁻¹. The heavy metal concentrations were high, especially Cr (421 mg.kg⁻¹) and Ni (523 mg.kg⁻¹) were clearly above world average i.e. 54 and 22 mg.kg⁻¹, respectively (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). These high concentrations have been explained by the geochemical background of the volcanic island of Réunion (Doelsch et al., 2006d).

Sequential extraction protocol. The sequential extraction scheme was first proposed by the Geological Survey of Canada (Hall et al., 1996a). Six different fractions were considered: exchangeable (0.1 M NaNO₃), adsorbed (1 M CH₃COONa at pH=5 with CH₃COOH), bound to organic matter (0.1 M Na₄P₂O₇), bound to amorphous oxyhydroxides (0.25 M NH₂OH.HCl in 0.05 M HCl - 60°C), bound to crystalline oxides (1M NH₂OH.HCl in 25% CH₃COOH - 90°C) and bound to the mineral matrix (also called the “residual fraction”, digestion with a mixture of HF, HNO₃ and HClO₄). The experimental protocol is described in detail elsewhere (Doelsch et al., 2006b). Reagents were analytical grade and only ultrapure water was used. Glass- and plasticware used for the experiments were soaked overnight in 5% (v/v) nitric acid and rinsed with ultrapure water. Four replicates were performed with two blanks. The trace element concentrations were determined with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES Vista-PRO, Varian Inc.).

Density fractionation. Six 10 g soil samples were placed in 70 ml centrifuge tubes with 50 ml of deionized water. The samples were sonified with a 0.5 in. probe tip sonifer (Vibracell 750 W, Bioblock Scientific) operating at 35% output to disperse the soil aggregates. The supernatant water was sucked off on a centrifuge tube and freeze-dried. The residual sample was successively subjected to sodium polytungstate solutions at d_i densities of 1.9, 2.3, 2.6 and 2.9 g.cm⁻³ (hereafter, density thresholds are reported without stating g.cm⁻³). For each d_i density step, the soil sample was redispersed by 3 min sonification at 70% output before centrifugation. The supernatant of each d_i was sucked off and placed in a 1 l Nalgene bottle. The residual sample was resubjected to the same density d_i and the sucked off supernatant was added to the Nalgene bottle. This experiment was performed four times for each density d_i . The collected supernatants of a density d_i were then diluted with deionized water to decrease the solution density to below d_{i-1} . The solution was then centrifuged to collect the soil fraction within the $d_{i-1} < d < d_i$ density range. Each collected fraction was rinsed and sonified in deionized water three times, centrifuged, and freeze dried. A more complete description of this experiment can be found elsewhere (Basile-Doelsch et al.).

X-ray diffraction. XRD patterns of the bulk and densimetric soil fractions were recorded with a Philips PW 3710 X-ray diffractometer using CoK α radiation at 40 kV and 40 mA (a counting time of 8 s per 0.02° step was used for the 2 θ range 3-80).

X-ray absorption spectroscopy (XAS). Cr K-edge X-ray absorption spectra were recorded at room temperature on beamline FAME at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). The spectra were recorded in fluorescence mode using a 30-elements solid-state Ge detector (Canberra) for the least concentrated samples and measured in transmission mode with a diode for Cr-rich samples. The spectra are the sum of two to four scans depending on the Cr concentration. The energy threshold of the reference Cr-metal foil ($E_{0,ref}$) was determined from the maximum of the first derivative of the spectrum and the experimental data were linearly calibrated against the differences between $E_{0,ref}$ and the absorption edge energy for Cr. The EXAFS function $\chi(E)$, is defined as $\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \Delta\mu_0(E_0)$, where $\mu(E)$ is the measured absorption coefficient, $\mu_0(E)$ is the absorption of an isolated atom, and $\Delta\mu_0$ is the measured jump in the absorption $\mu(E)$ at the threshold energy E_0 . Preedge background subtraction and normalization is determined by fitting a linear polynomial to the preedge region and a quadratic polynomial to the postedge region. The difference between these two polynomials extrapolated to the edge energy (E_0) is used as the normalization constant ($\Delta\mu_0(E_0)$). $\mu_0(E)$ is approximated with a spline function and the background subtraction was performed with the Autobk algorithm and Athena software (Ravel and Newville, 2005). $\chi(E)$ is converted to $\chi(k)$ with the wave number of the photoelectron (k). Using a library of Cr model compounds, the Cr-bearing components in the samples (bulk soil and densimetric fractions) were speciated by first utilizing a PCA algorithm to determine the minimum number and type of probable components and then quantified from the experimental EXAFS spectra using a least-square linear combination fitting (LCF).

Our library of Cr model compounds consisted in selected minerals and synthetic compounds. The minerals were chromite ($FeCr_2O_4$), fuchsite ($KCr_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), stichtite ($Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), uvarovite ($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$), eskolaite (Cr_2O_3) and smectite (octahedral substitution of Al for Cr). Fe-Cr oxyhydroxide were synthesized by coprecipitation of mixed 1M $Fe(NO_3)_3$ and 0.25M $Cr(NO_3)_3$ solutions (Schwertmann et al., 1989). Amorphous hydrous chromic oxide (subsequently called HCO) was obtained by titration of a 1M $Cr(NO_3)_3$ solution with NaOH. For both of these syntheses, the precipitates were washed, freeze dried and ground in an agate mortar. Cr sorbed to poorly crystalline aluminosilicates was prepared by adding 10^{-3} M $Cr(NO_3)_3$ solution at pH<3 to 50 mg of a mixture of allophane and imogolite. The equilibrated suspension was centrifuged and freeze-dried, the Cr concentration was $4.5 \text{ mM} \cdot \text{g}^{-1}$ of solid. The poorly crystalline aluminosilicates were synthesized on the basis of co-hydrolysis of Al and Si reagents with Al/Si=2 and OH/Al=1.8 (Denaix et al., 1999). In order to account for potential Cr-soil organic matter associations, $Cr_3(OH)_2(OOCCH_3)_7$ was added to the Cr compound library since humics bind Cr predominantly through carboxylic group (Fukushima et al., 1995). The EXAFS spectrum of this reference was provided by Professor Yu-Ling Wei of Tunghai University, Taiwan (Wei et al., 2005).

Principal component analysis (PCA) was applied to $k\chi(k)$ functions (bulk soil and densimetric fractions) to determine the number of species contained in the samples (Ressler et al., 2000). As the PCA indicator value failed to reach a minimum, the number of primary components was determined by visual examination of the components to detect the distinction between EXAFS-like signal and noise. For the significant components we also verified that their progressive introduction during the spectral reconstruction decreases R_f at least 20%, with $R_f = \Sigma((\text{data-fit})^2) / \Sigma(\text{data}^2)$. These criteria enabled to determine three significant components for the studied samples (bulk soil and densimetric fractions). The corresponding species were identified by target transformations which test each individually target (or model compounds) without a priori knowledge on other present species. SPOIL function was used to

evaluate if a given model compound was an acceptable target. According to this criteria, we selected chromite (SPOIL=1.4), $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_7$ (SPOIL=2.7), HCO (SPOIL=3) and we also kept Fe-Cr oxyhydroxide with SPOIL=3.3.

The last step of EXAFS data analysis was performed by direct fitting of $k\chi(k)$ functions by least-square optimization of linear combination fit of model compounds. LCF was achieved within a k -range of 2 to 10 \AA^{-1} . Fitting was performed using increments of the four selected model compounds spectra and a fit was retained when R_f decreases at least of 20% relative to the previous simulation. For different fits, we tested the precision of the LCF by varying the proportions of the used model compounds. For variations lower than 10%, the shape of the fit was little affected and the variations of R_f was below 20%. Therefore, we estimated the uncertainty of the LCF method at $\pm 15\%$.

Results and Discussion

Chromium speciation in bulk soil. The reagent blanks for sequential extraction showed no detectable contamination (data not shown). The sequential extraction reproducibility was good with a relative standard deviation less than 11% (Table 1). The recovery (i.e. ratio of the sum of different fractions to the total digestion results) was 98.3%. The Cr concentration in the exchangeable fraction was below the detection limit. For the adsorbed fraction, the Cr concentration was very low, viz. 1.1% of the total Cr content. 17.4% Cr was associated with organic matter, which was close to the concentration of Cr associated with amorphous and crystalline oxides (15.8%). The main Cr fraction was represented by the residual fraction at 65.7% of the total Cr content. In soils derived from serpentinite (Becquer et al., 2003; Gasser et al., 1995; Oze et al., 2004), it was argued that most Cr is bound in the structure of primary minerals such as Cr-rich spinels (i.e. chromite) and Cr-substituted Fe oxides. The most common form of Cr in 12 agricultural soils from Turkey (Koleli, 2004) was found to be the residual form (mean value 89.8%) followed by the organic form (7.1%). Under temperate climate, the Cr released by the weathering of basaltic rocks was mainly captured by Fe oxyhydroxides and an organomineral matrix (Soubrand-Colin et al., 2005). This latter was the dominant weathered phase and contained up to 270 mg.kg^{-1} of Cr. We also observed a substantial proportion of Cr linked with organic matter (17.4%). This high proportion was in good agreement with the high affinity of Cr for organic matter (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

The minerals identified by XRD (see diffractogram in the Supporting Information) were iron oxides (hematite, magnetite), aluminum hydroxide (gibbsite), iron-titanium oxide (ilmenite), phyllosilicates (talc, smectite), nesosilicate (olivine), clinopyroxene (augite), feldspar (anorthite) and quartz. The diffractogram of the bulk soil exhibited also diffuse bands which cannot be attributed to amorphous organic matter or amorphous ferric hydroxide (their presence was tested by appropriate dissolutions prior X-ray analysis with H_2O_2 and Tamm reagent). These diffuse bands detected at 4.2, 3.3, 2.5 and 2.2 \AA may therefore correspond to poorly crystalline aluminosilicates (Basile-Doelsch et al., 2005).

At first it is worth noting that the total concentration of chromium is quite high (421 mg.kg^{-1}) concerning the 'average' content of Cr in non-contaminated soil, but quite low regarding the sensitivity of synchrotron X-Ray beamlines. Moreover, the EXAFS spectrum of the bulk soil (as well as densimetric fractions) was disturbed by the presence of two edges: L_β of Ce and L_α of Nd (see asterisks in Figure 1). The fluorescence detector resolution (200 eV) was not sufficient to separate the fluorescence lines of Cr (5410 eV) with Ce and Nd (around 5200 eV). Nevertheless, the signal/noise ratio is high enough to interpret the data. Comparison of the EXAFS spectra (Figure 1) revealed some similarities between the soil samples and the

references. In the bulk soil samples, we detected a shoulder at 5 \AA^{-1} and an oscillation at 8.7 \AA^{-1} , similar to the case of chromite and Fe-Cr oxyhydroxide, respectively (see arrows and gray-shaded circles in Figure 1). The LCF results for the bulk soils (Figure 2) showed close agreement between experimental and fitted data, with the contributions of 33% HCO, 40% chromite and 29% Fe-Cr oxyhydroxide. These results are consistent with the bulk soil mineralogical composition, i.e. olivine and Fe oxides detected by XRD. Olivine crystals derived from basaltic lavas from the Piton de La Fournaise volcano are characterized by the presence of chromite inclusions (Albarède et al., 1997), i.e. 40% Cr occurs in the soil as a primary mineral phase. The remaining Cr is associated with secondary mineral phases such as HCO and mixed Fe-Cr oxyhydroxides.

The Cr speciation derived from EXAFS and from sequential chemical extraction were poorly correlated. The chemical extraction revealed that 15.8% of Cr was found in amorphous/crystalline oxide fraction and 65.7% in residual fraction. These two fractions (81.5% of Cr) should correspond to chromite, HCO and Fe-Cr oxyhydroxides according to the LCF of the EXAFS spectrum. Nevertheless, the second largest Cr pool determined by chemical extraction was the organic matter fraction (17.4%). This contribution was not detected in the EXAFS spectrum of the bulk soil. At this point, the contradiction between the sequential extraction results (significant Cr fraction bound to soil organic matter) and the EXAFS results (Cr entirely bound to inorganic phases) could not be overcome due to the difficulty in detecting carbon neighbors by EXAFS.

Chromium speciation in densimetric fractions. Density fractionation of bulk soil led to the recovery of 95.4% of the initial soil mass (Table 2). The distribution between the different fractions was unequal, ranging from 0.5% of the soil mass for the $1 < d < 1.9$ fraction to 56.9% of the soil mass for the $2.3 < d < 2.6$ fraction. Cr concentrations were measured in five fractions (except for the $1 < d < 1.9$ fraction for which the collected mass was too low). The 82.7% Cr recovery was not as high as with the sequential extraction procedure (98.3%). The Cr concentration of the $d < 1$ fraction was very low (1.6 mg.kg^{-1} , Table 2), and low for the $1.9 < d < 2.3$ (19.2 mg.kg^{-1}) and $2.6 < d < 2.9$ (29.9 mg.kg^{-1}) fractions. In contrast, two fractions were characterized by high Cr concentrations, i.e. $2.3 < d < 2.6$ and $d > 2.9$, with 136.9 mg.kg^{-1} and 160.4 mg.kg^{-1} , respectively. These fractions contained 39.3% and 46.1% of the Cr content whereas the $1.9 < d < 2.3$ and $2.6 < d < 2.9$ fractions represented only 5.5 and 8.6% of the total Cr (Figure 3). The C contents of the fractions were also determined and the results are reported in Table 2. The main organomineral fraction was the $2.3 < d < 2.6$ fraction, with 71.4% of the total C. For the $1.9 < d < 2.3$ and $2.6 < d < 2.9$ fractions, the C content was low (11.7% and 8.2%, respectively). Only 1.4% C was measured for the $d > 2.9$ fraction. Due to the high variability in Cr content in the density fractions, the X-ray patterns of these fractions were recorded to identify potential inorganic Cr-binding minerals.

The diffractograms of the $1.9 < d < 2.3$, $2.3 < d < 2.6$ and $2.6 < d < 2.9$ fractions exhibited two contributions: sharp peaks which reflected the high degree of crystallinity of the minerals as well as diffuse bands (see dotted lines in Figure 3) which corresponded to amorphous constituents. For the $1.9 < d < 2.3$ fractions, X-ray diffraction allowed us to detect the presence of smectite (peaks at 15.4 , 4.5 and 3.07 \AA , detection confirmed by a glycol test), gibbsite (peaks at 4.8 , 4.37 and doublet peak at 3.2 \AA) and zeolites (possibly barrerite, peaks at 9.1 , 4.05 and 3.02 \AA). The mineralogy of the $2.3 < d < 2.6$ fraction consisted of gibbsite, quartz (peaks at 4.2 and 3.34 \AA), smectite and talc (peaks at 9.35 , 4.6 and 3.1 \AA). The diffractogram of the $2.6 < d < 2.9$ fraction exhibited peaks which correspond to feldspar (peaks at 4.03 , 3.65 and doublet at 3.24 et 3.21 \AA), quartz, smectite, gibbsite and talc. The diffuse bands detected at 4.2 , 3.3 , 2.5 and 2.2 \AA can be assigned to imogolite or allophane, short-range ordered

aluminosilicates, as the exact position and intensity of such bands vary from one study to another (Parfitt, 1990; Sumner, 2000). Only sharp peaks were present in the X-ray pattern of the $d > 2.9$ fraction. Iron oxides (hematite, magnetite and/or maghemite, main peak at 2.5 Å), iron oxyhydroxide (goethite, peak at 4.1 Å), clinopyroxene (augite, peak at 2.99 Å), olivine (forsterite, peaks at 3.8 and 2.45 Å), and amphibole (peak at 8.4, 3.1 and 2.7 Å) were detected. Density fractionation of the mineral and organomineral constituents was effective. For instance, minerals detected in this fraction were all have a density of over 2.9: $d_{\text{magnetite}}=5.2$, $d_{\text{hematite}}=5.2$, $d_{\text{goethite}}=4.26$, $d_{\text{augite}}=3.51$, $d_{\text{forsterite}}=3.22$, $d_{\text{actinolite}}=3.04$, $d_{\text{chlinochlore}}=2.98 \text{ kg.dm}^{-3}$. Only minerals whose densities were close to the cutoff values were simultaneously detected in the fractions above and below a given cutoff (quartz, with a density of 2.65, was detected in the $2.6 < d < 2.9$ fractions as well as in the $2.3 < d < 2.6$ fraction).

There were thus two main densimetric fractions for Cr content, i.e. the $2.3 < d < 2.6$ and $d > 2.9$ fractions, with 39.3 and 46.1% Cr, respectively. These fractions were characterized by contrasting mineralogy and C content. Indeed, for the $2.3 < d < 2.6$ fraction, the mineralogy consisted in short-range order aluminosilicate and phyllosilicate, along with 71.4% C, whereas the mineral constituents of the $d > 2.9$ fraction were iron oxides and primary minerals, with a very low C content (1.4%).

XANES spectra were used to infer a Cr oxidation state in the soil samples. The lack of a pre-edge feature in the Cr XANES spectra of the samples demonstrated that chromium was present in the soil as Cr^{3+} (Shaffer et al., 2001), which is less mobile and toxic than the Cr^{6+} form (see spectra in Supporting Information).

According to the LCF results (Figure 2), Cr speciation of the $d > 2.9$ fraction was dominated by chromite (67%), with a secondary contribution of Fe-Cr oxyhydroxide (36%). For the $2.6 < d < 2.9$ fraction, the EXAFS spectrum showed the presence of 53% chromite and 34% HCO. The $2.3 < d < 2.6$ fraction results indicated 58% chromite and 29% $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_2)_7$. Finally, for the $1.9 < d < 2.3$ fraction, three compounds were considered in order to enhance the quality of the fit: 41% chromite + 29% HCO + 21% $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_2)_7$.

The Cr k-edge EXAFS and XRD results were consistent for the $d > 2.9$ fraction since the Cr-bearing minerals identified were chromite and Fe-Cr oxyhydroxide. For the other fractions, from 40 to 57.7% Cr was present as chromite and HCO was found in the $2.6 < d < 2.9$ and the $1.9 < d < 2.3$ fractions. These reference compounds (chromite, HCO and Fe-Cr oxyhydroxide) were also detected in the bulk soil. During natural weathering processes of the parent soil material, especially chromite primary mineral, Fe and Cr are released and transformed into oxides by precipitation. Two main processes have been described to explain the fate of Cr and Fe during this transformation of synthetic samples (Charlet and Manceau, 1992): the adsorption of Cr onto Fe oxides via the formation of inner-sphere surface complexes, where Cr atoms first form surface hydroxyl polymers and then act as nuclei for the precipitation of a surface hydrous Cr oxide; and Cr and Fe coprecipitation, resulting in a mixture of Fe-Cr oxyhydroxide. Therefore, differences in local structure depend on the history of the sample, i.e. coprecipitation of the metal cations versus cation sorption onto a pre-existing oxide. According to the LCF results for the four densimetric fractions, 60% Cr had a local structure close to chromite, 16% Fe-Cr oxyhydroxide and 5% HCO, representing a total of 81%. This sum is comparable to the bulk soil chemical extraction results, i.e. 81.5% corresponding to a sum of 65.7% Cr in the residual fraction and 15.8% associated with amorphous and crystalline oxides.

The main difference between the LCF results for the bulk and densimetric fractions is the use of an organic reference to fit the $2.3 < d < 2.6$ and the $1.9 < d < 2.3$ fractions. This was a valid reference since it: (i) significantly increased the quality of the fit; and (ii) corresponded to the fractions with the highest C content. Indeed, 11.7 and 71.4% of the organic C was found respectively in the $1.9 < d < 2.3$ and $2.3 < d < 2.6$ fractions (Table 2). The high C content in the $1.9 < d < 2.3$ and $2.3 < d < 2.6$ fractions can be explained by the presence of short-range order aluminosilicates identified by XRD (Figure 3). Indeed, recent results obtained for volcanic ash soil in Réunion clearly demonstrated that poorly crystalline minerals (i.e. allophane and/or imogolite) play an important role in organic C storage (Basile-Doelsch et al., 2005). Organomineral binding between aluminosilicates and organic C was clearly identified and explained the high residence time of organic C. We thus assume that the Cr fraction linked to organic C correspond to the formation of a complex, i.e. allophane/imogolite-organic C-Cr. To validate the presence of this organomineral association, we also compared these results with the sequential chemical extraction data. Indeed, for the organic Cr fraction, the chemical extractions and LCF results for densimetric fractions were consistent with 17.4% and 13% of the total Cr, respectively.

The chromium speciation in densimetric fractions results confirmed and extended the chromium speciation in bulk soil results. Indeed, we showed that 60% Cr was still bound within chromite-type primary minerals. Weathering of these phases led to Fe and Cr release, eventually resulting in either co-precipitation as mixed Fe,Cr oxyhydroxide (16% total Cr) or precipitation of a Cr oxyhydroxide (5% total Cr). We also determined that 13% Cr was bound to organic matter. This organic matter was complexed with mineral phases to form organomineral complexes having a density ranging from 1.9 to 2.6. We have suggested that the short-range order aluminosilicates identified by XRD could be the mineral phases involved in the organomineral complexes since these poorly crystalline minerals play an important role in organic matter storage. These results are consistent with a poor Cr mobility since the exchangeable and adsorbed forms corresponded only to 1.1% and the chromium was present in the soil as the barely soluble Cr^{3+} species.

The Cr concentration within the studied andosol (421 mg.kg^{-1}) was above the threshold value (150 mg.kg^{-1}) beyond which sewage sludge spreading is unauthorized by French legislation. Recent study of the impact of sewage sludge on heavy metal speciation (Doelsch et al., 2006b) indicated that this agricultural practice would have no effect on the mobility of Cr. The results of the present study confirm these observations by identifying the Cr-bearing mineral phases. Therefore, sewage sludge spreading could be considered since the law stipulates that a waiver can be issued if it has been proven that this practice would have no impact on the mobility of heavy metals.

The use of an original density fractionation based sample preparation allowed identification of the role of organic matter in chromium speciation within an andosol. This sample preparation procedure enabled to overcome the difficulties of EXAFS to detect of light elements in the vicinity of a heavy element heavy ones. Therefore, this sample preparation procedure could be applied to other complex matrices for heavy metal speciation analyses.

Acknowledgements

The authors thank the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble for providing the beamtimes and the FAME team for their helpful and kind assistance during the EXAFS measurements. This work was financially supported by ADEME under project no.

0475C0013 and the European Community (FEOGA), the French Region Réunion and the Département de La Réunion.

Supporting Information

Figure S1 shows the diffractogram of the bulk soil. Figure S2 presents Cr K-edge XANES spectra for bulk and densimetric fractions of the soil and Na₂CrO₄ reference

FIGURE CAPTIONS.

Figure 1. Cr K-edge EXAFS spectra for bulk soil and densimetric soil fractions and model compounds used for LCF.

Figure 2. Linear fits for the bulk soil and densimetric soil fractions (black line: experimental data and bold line or dashed line: linear combination fit), quantitative compositional results and R_f corresponding to the quality of the fit with $R_f = \Sigma((\text{data}-\text{fit})^2)/\Sigma(\text{data}^2)$. “Cr All/Imo”: Cr sorbed to a mixture of allophane and imogolite.

Figure 3. Cr distribution (%) and XRD patterns of the densimetric fractions and of the bulk soil (A : anorthite, Au: augite, G: gibbsite, H: hematite, I: ilmenite, M: magnetite, O: olivine, Q: quartz, S: smectite, T: talc, dotted line: poorly crystalline aluminosilicates).

TABLES.

Table 1. Mean concentration \pm standard deviation and percentage of Cr (n=4) in the soil for each step of the sequential extraction procedure (¹ < d.l.: under the detection limit).

Table 2. Soil mass, concentration and percentage of Cr associated with the different densimetric fractions (* concentration corrected by the sum of the mass fractions, mg.kg⁻¹ dry weight).

REFERENCES

- (1) Anderson, R. A. Essentiality of chromium in humans. *Sci. Tot. Environ.* **1989**, 86 (1/2), 75-81.
- (2) Shanker, A. K.; Cervantes, C.; Loza-Tavera, H.; Avudainayagam, S. Chromium toxicity in plants. *Environ. Int.* **2005**, 31 (5), 739-753.
- (3) Kotas, J.; Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* **2000**, 107 (3), 263-283.
- (4) Fendorf, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* **1995**, 67 (1-2), 55-71.
- (5) Schwertmann, U.; Gasser, U.; Sticher, H. Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, 53 (6), 1293-1297.
- (6) Charlet, L.; Manceau, A. A. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface : II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 148 (2), 443-458.
- (7) Brigatti, M. F.; Franchini, G.; Lugli, C.; Medici, L.; Poppi, L.; Turci, E. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. *Appl. Geochem.* **2000**, 15 (9), 1307-1316.
- (8) Kaupenjohann, M.; Wilcke, W. Heavy metal release from a serpentine soil using a pH-stat technique. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1995**, 59, 1027-1031.
- (9) Becquer, T.; Quantin, C.; Sicot, M.; Boudot, J. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Sci. Tot. Environ.* **2003**, 301, 251-261.
- (10) Gasser, U.; Juchler, S.; Hobson, W.; Sticher, H. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Can. J. Soil Sci.* **1995**, 187-195.
- (11) Koleli, N. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. *Chemosphere.* **2004**, 57 (10), 1473-1478.
- (12) Oze, C.; Fendorf, S.; Bird, D. K.; Coleman, R. G. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the franciscan complex of California. *Am. J. Sci.* **2004**, 304, 67-101.
- (13) Soubrand-Colin, M.; Bril, H.; Néel, C.; Courtin-Nomade, A.; Martin, F. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *Can. Mineral.* **2005**, 43 (3), 1077-1091.
- (14) Morin, G.; Juillot, F.; Ildefonse, P.; Calas, G.; Sanama, J.-C.; Chevallier, P.; Brown, G. E. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *Am. Mineral.* **2001**, 86, 92-104.
- (15) Manceau, A.; Marcus, M. A.; Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*; P. Fenter, P., Sturchio, N. C., Eds.; Mineralogical Society of America: Washington, DC., 2002.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

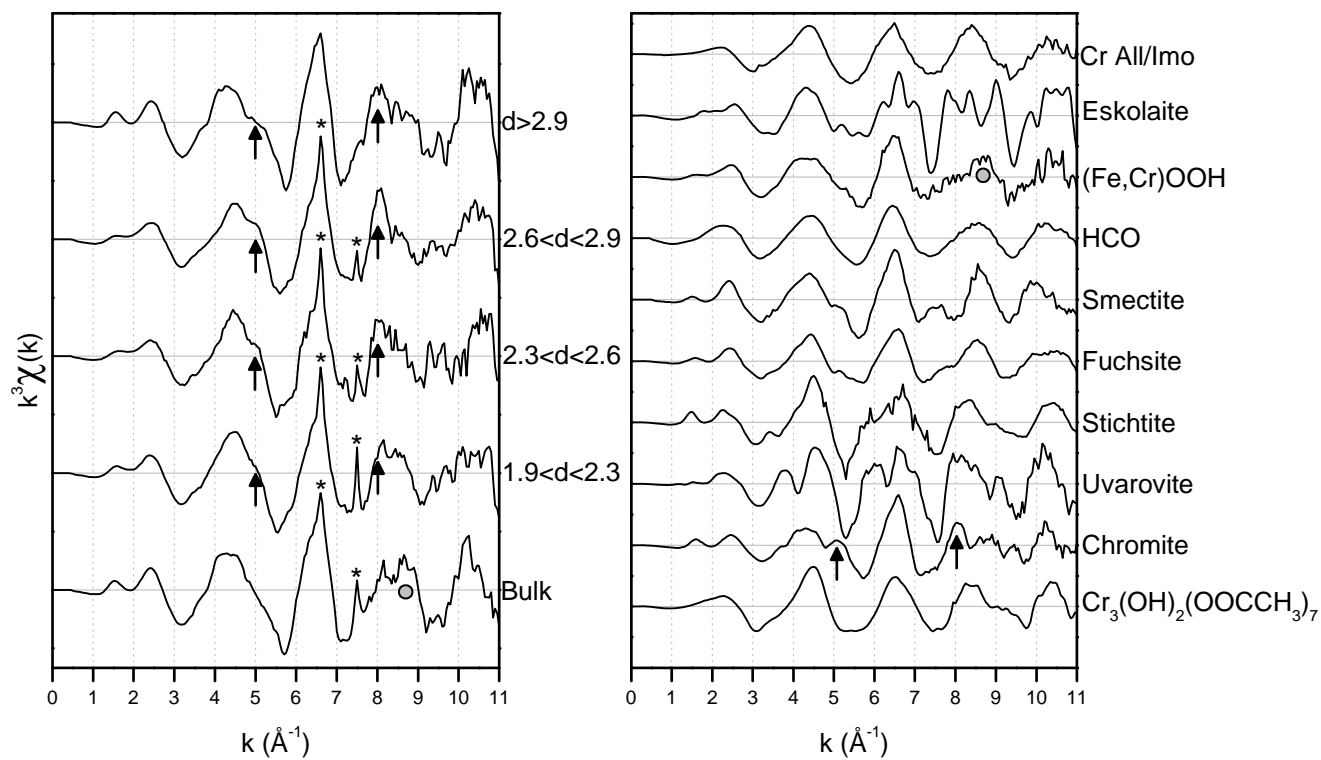
- (16) Scheinost, A. C.; Kretzschmar, R.; Pfister, S. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (23), 5021-5028.
- (17) Cances, B.; Juillot, F.; Morin, G.; Laperche, V.; Alvarez, L.; Proux, O.; Hazemann, J.-L.; Brown, G. E.; Calas, G. XAS evidence of As(V) association with iron oxyhydroxides in a contaminated soil at a former arsenical pesticide processing plant. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (24), 9398-9405.
- (18) Martin, J. M.; Nirel, P.; Thomas, A. J. Sequential extraction techniques: Promises and problems. *Mar. Chem.* **1987**, *22* (2-4), 313-341.
- (19) FAO *World reference base for soil resources*; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, 1998.
- (20) Abchir, A. M.; Semet, M. P.; Boudon, G.; Ildefonse, P.; Bachèlery, P.; Clocchiatti, R. Huge hydrothermal explosive activity on Piton de la Fournaise, Reunion Island : The Bellecombe Ash Member, 2700 BC. In *The European Laboratory Volcanoes, Proceedings of the 2nd workshop*; Casale, R., Fytikas, M., Sigvaldasson, G., Vougioukalakis, G., Eds.; European Commission: Santorini - Greece, 1998.
- (21) Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*; 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla., 2001.
- (22) Doelsch, E.; Van de Kerchove, V.; Saint Macary, H. Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean). *Geoderma* **2006**, *134* (1-2), 119-134.
- (23) Hall, G. E. M.; Gauthier, G.; Pelchat, J.-C.; Pelchat, P.; Vaive, J. E. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1996**, *11*, 787-796.
- (24) Doelsch, E.; Deroche, B.; Van de Kerchove, V. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean). *Chemosphere* **2006**, *65* (2), 286-293.
- (25) Basile-Doelsch, I.; Amundson, R.; Stone, W. E. E.; Borschneck, D.; Bottero, J. Y.; Moustier, S.; Masin, F.; Colin, F. Mineral control of carbon pools in a soil horizon. *Geoderma*, *In press*.
- (26) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12* (4), 537-541.
- (27) Denaix, L.; Lamy, I.; Bottero, J. Y. Structure and affinity towards Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *158* (3), 315-325.
- (28) Fukushima, M.; Nakayasu, K.; Tanaka, S.; Nakamura, H. Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Anal. Chim. Acta.* **1995**, *317* (1-3), 195-206.
- (29) Wei, Y.-L.; Lee, Y.-C.; Hsieh, H.-F. XANES study of Cr sorbed by a kitchen waste compost from water. *Chemosphere* **2005**, *61* (7), 1051-1060.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- (30) Ressler, T.; Wong, J.; Roos, J. W.; Smith L., I. Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl)manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34 (6), 950-958.
- (31) Basile-Doelsch, I.; Amundson, R.; Stone, W.; Masiello, C.; Bottero, J. Y.; Colin, F.; Masin, F.; Borschneck, D.; Meunier, J. D. Mineral control of soil organic carbon dynamic in an allophanic soil (La Réunion). *Eur. J. Soil Sci.* **2005**, 56 (6), 689-703.
- (32) Albarède, F.; Luais, B.; Fitton, G.; Semet, M.; Kaminski, E.; Upton, B. G. J.; Bachèlery, P.; Cheminée, J.-L. The geochemical regimes of Piton de la Fournaise volcano (Réunion) during the last 530 000 years. *J Petrol* **1997**, 38 (2), 171-201.
- (33) Parfitt, R. L. Allophane in New Zealand - A Review. *Aust. J. Soil Res.* **1990**, 28, 343-360.
- (34) Sumner, M. E. *Handbook of soil science*; CRC Press: Boca Raton, Fla, 2000.
- (35) Shaffer, R. E.; Cross, J. O.; Rose-Pehrsson, S. L.; Elam, W. T. Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration. *Anal. Chim. Acta.* **2001**, 442 (2), 295-304.

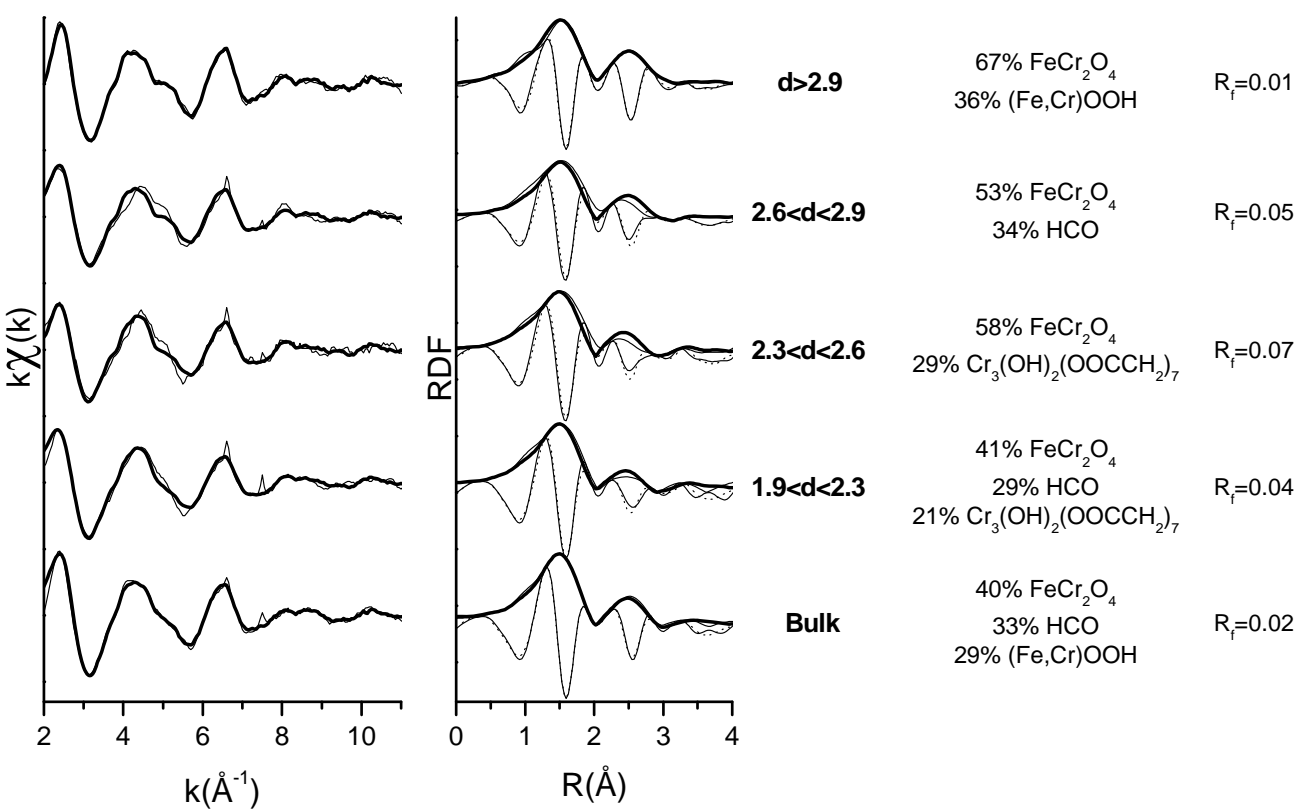
Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Figure 1.



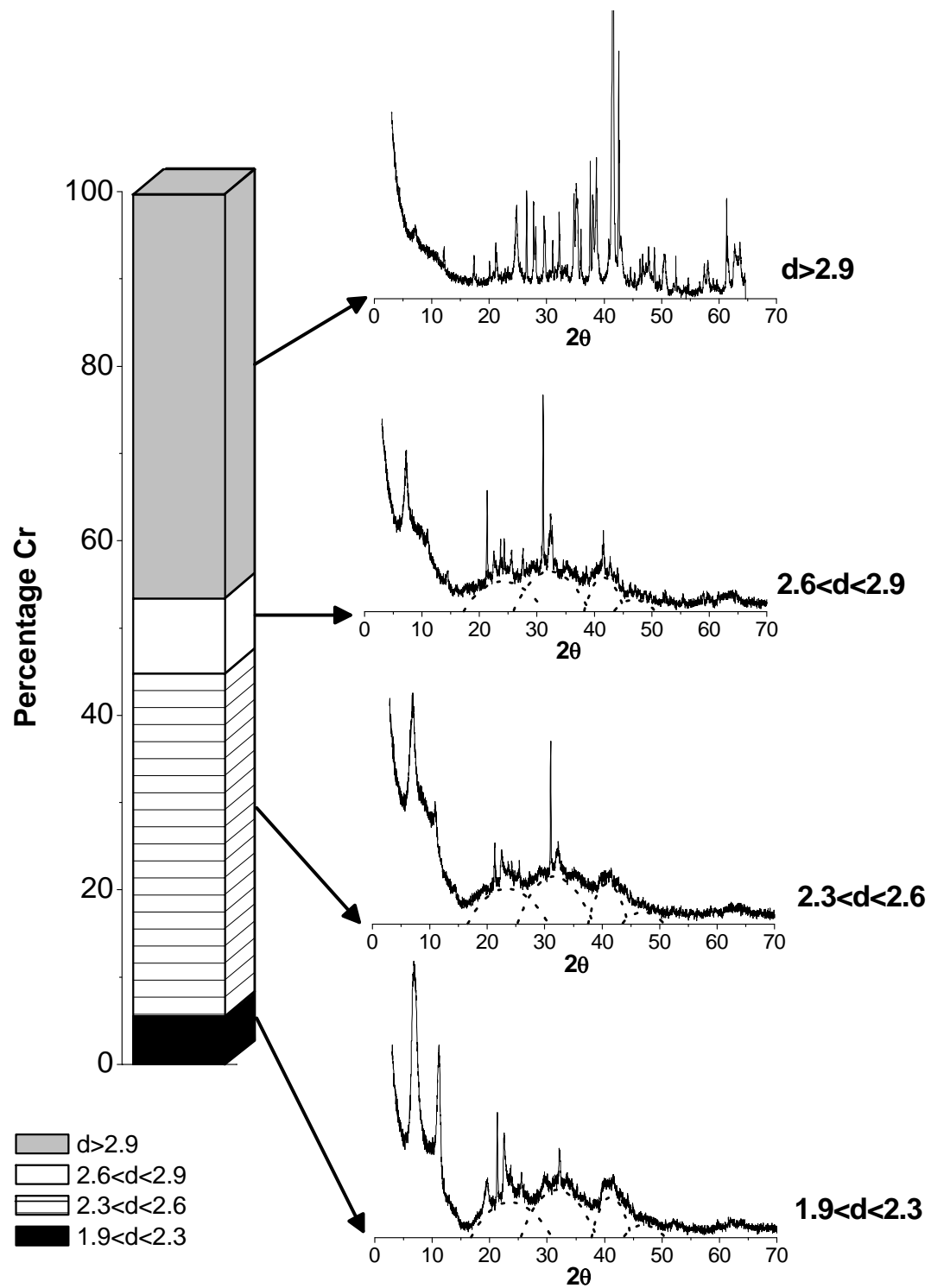
Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Figure 2.



Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Figure 3.



Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Table 1.

	Cr concentration	Cr distribution
	mg.kg⁻¹ (dry weight)	%
Exchangeable	< d.l ¹	0.0
Adsorbed	4.7 ± 0.1	1.1
Organic matter	72.1 ± 2.3	17.4
Amorphous oxyhydroxides	12.3 ± 0.5	3.0
Crystalline oxides	53.1 ± 1.7	12.8
Residual	272 ± 9.5	65.7
Sum of fractions	414 ± 8.3	
Total Content	421	
Recovery (%)	98.3	

Table 2.

	Soil mass	Cr*	Cr	C*	C
	g (d w)	mg.kg⁻¹ (d w)	%	g.100g⁻¹ (d w)	%
d<1	0.10	1.6	0.5	0.23	7.4
1<d<1.9	0.07	-	-	-	-
1.9<d<2.3	1.16	19.2	5.5	0.37	11.7
2.3<d<2.6	7.30	136.9	39.3	2.25	71.4
2.6<d<2.9	1.30	29.9	8.6	0.26	8.2
d>2.9	2.90	160.4	46.1	0.04	1.4
Sum of fractions	12.83	347.6		3.15	
Bulk	13.45	421.0		3.59	
Recovery (%)	95.4	82.7		87.7	

Fractionation of tropical soilborne heavy metals—comparison of two sequential extraction procedures

Emmanuel Doelsch^{a,*}, Géraud Moussard^b and Hervé Saint Macary^b

^aCIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Aix-en-Provence, F-13545 France.

^bCIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Station de La Bretagne, BP 20, Saint-Denis Messagerie Cedex 9, Réunion, F-97408 France.

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)4 42 97 17 75; fax: +33 (0)4 42 97 15 29; e-mail address: doelsch@cirad.fr

Abstract

We compared Cr, Cu, Ni and Zn fractionation patterns in four typical soils naturally containing high levels of these elements on the tropical volcanic island of Réunion. Two sequential chemical extraction procedures were used: the modified four-stage BCR procedure (subsequently called *mBCR*) and the modified six-stage Geological Survey of Canada procedure (subsequently called *mGSC*). The results obtained by these two procedures highlighted some similarities. With both approaches, exchangeable fractions were the smallest fractions with respect to the four heavy metal (HM) distributions (<5% of the total HM quantity), and residual fractions had the highest Cr, Cu, Ni and Zn contents (39.1-97.9%) in the four soils. In contrast, we noted differences in HM fractions bound to organic matter. These differences could be explained by the different reagents and extraction sequences implemented in the two procedures. However, the most marked difference in the results obtained by the two procedures concerned the HM fraction bound to oxyhydroxides, despite the fact that the same reagent was used (hydroxylammonium chloride). Our results revealed that the *mBCR* procedure underestimated the proportion of HM bound to this fraction. The *mGSC* procedure therefore seems more suitable for analysing tropical soils which typically contain high levels of Fe and Mn oxyhydroxides.

Keywords: trace element, speciation, sequential extraction, soil, Réunion.

1. Introduction

The scientific community recognizes the importance of determining heavy metal (HM) speciation patterns in soils (D'Amore et al., 2005) rather than simply assessing their total soilborne concentrations. This strategy is especially important in environmental impact studies on practices such as agricultural recycling of organic wastes (Doelsch et al., 2006b) or soil cleansing techniques (Kim and McBride, 2006; Salt et al., 2002). There are still some analytical problems that have not yet been overcome. Soil is a complex interface containing organic and inorganic compounds, solutions and gases that react under various physicochemical conditions (Eh, pH, etc.). Metal speciation in this medium, i.e. determining the phase (or phases) bearing trace quantities of chemical elements, is thus a scientific challenge. Amongst the methods that have been developed for studying HM speciation in soils, chemical sequential extraction (Ure and Davidson, 2001) and spectroscopy methods such as X-ray absorption spectroscopy (Bertsch and Hunter, 2001) are often used. Chemical methods are criticized for their lack of selectivity, but they have the advantage of being quick and readily reproducible. Conversely, spectroscopy methods are time consuming because of the sample preparation and often complex signal processing required. We recently showed that these two methods (sequential chemical extraction and XAS) generated comparable results in studies on Cr speciation in an andosol (Doelsch et al., 2006a).

An inventory (Doelsch et al., 2006c) of HM concentrations in soils of Réunion (a French volcanic island in the Indian Ocean region,) revealed that 85% of the studied soil samples had an Ni concentration higher than threshold values for sewage sludge spreading (59% for Cr, 10% for Cu and 3% for Zn). Although we demonstrated a close relationship between HM concentrations in soils and the volcanic origin of parent materials (Doelsch et al., 2006d), the high HM concentrations in Réunion soils could limit the use of sewage sludge spreading on this island. The law stipulates that competent authorities may issue a waiver to authorize the use of sewage sludge in agriculture if it has been proven that this practice would have no impact on the mobility and bioavailability of soilborne heavy metals. It is therefore essential to undertake further studies to determine HM fractionation patterns in Réunion soils.

Only a few studies have focused on the speciation or geochemical behaviour of HM in European volcanic soils (Hernandez-Moreno et al., 2007; Martinez Cortizas et al., 2003; Palumbo et al., 2000; Soubrand-Colin et al., 2007), but even fewer have attempted to determine HM speciation patterns in tropical volcanic soils (Silveira et al., 2006; Wilcke et al., 1998).

In this study we investigated HM fractionation in tropical soils using chemical methods, with the following aims:

- to describe Cr, Cu, Ni and Zn fractionation in four Réunion soils that are representative of the different soil-climate conditions on the island via two sequential chemical extraction procedures;
- to compare the results obtained with these two procedures in order to determine the most suitable one for the specific features of volcanic soils under tropical conditions.

2. Material and Methods

2.1. Soils

Réunion (2507 km²) is located in the Indian Ocean (55°30' E, 21°05' S; Figure 1). It lies 800 km east of Madagascar and 170 km west-southwest of Mauritius. The volcanic origin of Réunion together with the tropical climate and compact orography are key factors that determined the soil formation and distribution patterns on the island (Doelsch et al., 2006d). The soils selected for the present study are representative of the soil-climate conditions on the tropical volcanic island of Réunion (Table 1).

The first soil was a nitisol (FAO, 1998) that was sampled at La Mare (hereafter called LM) in a lowland area along the northern windward coast. The second soil was an andic cambisol collected at Les Colimaçons (hereafter called CO) in a medium elevation on the western windward side of the island. The third soil was a silandic andosol collected at Sainte-Rose (hereafter called SR) in a lowland area on the eastern side of the island. In addition, we present recent results obtained (Doelsch et al., 2006b) with a haplic cambisol that was sampled in a lowland area on the southern side of the island (hereafter called SP).

All soils were sampled in the 0-25 cm horizon. Only steel or plastic tools were used for sampling in order to avoid heavy metal contamination of soils. After air-drying and declumping the aggregates, the soil was sieved through a 2 mm mesh sieve. pH_{water} (soil/water ratio = 1/5) and soil moisture were analysed according to ISO 10390 and ISO 11465 standards, respectively. The cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations were obtained by the cobaltihexamine method at the soil pH (AFNOR NFX 31-130). Total carbon (ISO 10694) and total nitrogen (ISO 13878) were determined by dry combustion with an elemental NC 2100 Soil Analyzer (Thermo Electron Corp.). In order to determine total major and trace element concentrations, a representative soil sub-sample was ground to 100 µm particle size before dissolution. After calcination at 450°C, total dissolution was performed by acid digestion using a mixture of HF, HNO₃ and HClO₄ (ISO 14869-1). For SiO₂ analysis, complete dissolution was obtained by alkaline fusion of the soil sample in the presence of sodium peroxide (AFNOR standard BP X 30-428). The mineralogy of the soils was identified by X-ray diffraction. XRD patterns of the total soils were recorded with a Philips PW 3710 X-ray diffractometer using CoK α radiation at 40 kV and 40 mA (a counting time of 8 s per 0.02° step was used for the 2 θ range 3-80).

2.2. Sequential extraction

The first sequential extraction procedure, i.e. the modified four-stage BCR procedure (subsequently called *m*BCR), was proposed with the following fractions: exchangeable, acid- and water-soluble; reducible, oxidisable, and residual (Ure and Davidson, 2001). The fourth fraction of the *m*BCR procedure was adapted to our soil samples. According to the original procedure, the residual phase is extracted with a mixture of HNO₃ and HCl (aqua regia). However, it is well documented (ISO 11466) that this method only achieves pseudo-total digestion, especially for elements such as Cr and Ni. Therefore, we preferred to use HF, HNO₃ and HClO₄ (ISO 14869-1) to achieve total digestion of the residual fraction.

The second sequential extraction scheme (hereafter called *m*GSC) for soil samples was first proposed by the Geological Survey of Canada (Hall et al., 1996b) and later modified (Benitez and Dubois, 1999b). Six different fractions were considered: exchangeable, adsorbed (we voluntarily omitted the fraction bound to carbonates since this mineral phase does not occur in the volcanic environment of Réunion), bound to organic matter, bound to amorphous oxyhydroxides, bound to crystalline oxides and bound to residual mineral matrix.

Details on the experimental procedures, extractants, experimental conditions and nominal forms of the metals are described elsewhere (Doelsch et al., 2006b) and presented in Table 2.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

For both sequential extraction procedures, all reagents were analytical grade and only ultrapure water (Purelab Prima plus Purelab Classic from Elga Labwater) was used. All glass and plastic ware used for the experiments were previously soaked overnight in nitric acid and rinsed with ultrapure water. Four replicates were performed with two blank reagents for an internal check of the results.

2.3. Chemical analysis

The major and trace element concentrations were determined with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES Vista-PRO, Varian Inc.) with an axially viewed plasma system and a charge coupled device detector.

Two kinds of checks were performed for each element analysis: quality control which involved analyzing one of the calibration standards set (in-house soil reference samples and certified samples: CRM 7001 and CRM 7004, Analytica) each 10 samples and while measuring the signal given by each sample five times. The variation coefficient for both of these checks must be less than 5%. Internal control samples and CRM samples were used to improve the quality of the results according to the ISO 9001 certification of the laboratory (AFAQ, number QUAL/2000/13516b). The detection limits were $0.70 \mu\text{g.l}^{-1}$ for Cr, $0.46 \mu\text{g.l}^{-1}$ for Cu, $0.56 \mu\text{g.l}^{-1}$ for Ni and $1.28 \mu\text{g.l}^{-1}$ for Zn. The measurement uncertainty was less than 10%.

2.4. Statistical analysis

The Minitab 13.20 software package (Minitab, Inc.) was used for the basic statistics. Mean of the four extraction results were calculated as well as the standard deviation (SD) and the relative standard deviation (RSD). RSD (i.e. ratio of the standard deviation to the mean expressed in percentage) quantifies the experimental repeatability. Recovery (expressed in percentage) was calculated as the ratio of the sum of different fractions to the total digestion results. Mean concentrations of the different treatments were compared using two-sample t-test at the 95% confidence level.

3. Results

3.1. Characteristics of the selected soils

Réunion was formed by two distinct volcanoes, i.e. the extinct Piton des Neiges volcano and the active Piton de la Fournaise volcano. The soils studied here were sampled on these two volcanic mountains, i.e. the nitisol (LM) and andic cambisol (CO) on Piton des Neiges volcano and the silic andosol (SR) and haplic cambisol (SP) on Piton de Fournaise volcano.

The LM nitisol (Table 1) developed from hawaïtes derived from the Piton des Neiges volcano. It is currently subjected to relatively low rainfall conditions for Réunion (1460 mm/year) and a mean annual temperature of 23.9°C. The LM nitisol was not very acidic (pH = 5.8; Table 1), with low C content ($C_{\text{total}} = 23.2 \text{ mg.kg}^{-1}$), but it had the highest SiO_2 content ($31.1 \text{ mg.100 g}^{-1}$). The CO andic cambisol developed from trachytic pyroclastics during the terminal activity phase of Piton des Neiges. This soil was found at 780 m elevation where the mean annual temperature and rainfall levels were 18.5°C and 1250 mm, respectively. This soil was acidic (pH = 4.7), with high C ($C_{\text{total}} = 39 \text{ mg.kg}^{-1}$) and Al_2O_3 ($29.8 \text{ mg. 100g}^{-1}$) contents. The SR silandic andosol was slightly acidic (pH = 5.2), with a very high C content ($C_{\text{total}} = 193 \text{ mg.kg}^{-1}$). Of the four soils studied, it had the lowest Fe_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 contents (13.6, 11.2 and 16 mg. 100g^{-1} , respectively). The SP haplic cambisol was not very acidic (pH = 5.4) and had the lowest C content ($C_{\text{total}} = 20.3 \text{ mg.kg}^{-1}$). This soil had especially high Fe_2O_3 ($25.1 \text{ mg. 100g}^{-1}$) and Mn (6990 mg.kg^{-1}) contents. The SR silandic andosol and the SP haplic cambisol both developed from material generated during recent Piton de la Fournaise volcanic eruptions. This volcano emits basaltic lavas and pyroclastics.

We recently highlighted a close correlation between soil HM contents and the origin of volcanic materials from which the soils formed (Doelsch et al., 2006d). Soils developed from materials generated by Piton de la Fournaise have higher Cu, Cr and Ni contents than those developed from Piton des Neiges materials. The SR andosol and SP cambisol thus had especially high Cr, Cu and Ni contents (Cr = 475, Cu = 74.5, Ni = 301 mg.kg^{-1} in SR and Cr = 432, Cu = 118 and Ni = 310 mg.kg^{-1} in SP) relative to the CO (Cr = 113, Cu = 89 and Ni = 88.5 mg.kg^{-1}) and LM (Cr = 106, Cu = 34 and Ni = 100 mg.kg^{-1}) soils. The reverse trend was noted for zinc, with CO and LM having higher Zn contents (242 and 170 mg.kg^{-1} , respectively) than SR (Zn = 104 mg.kg^{-1}). The Cr, Cu, Ni, and Zn concentrations in the selected soils from Réunion were much higher (Table 1) than the mean concentrations found in world soils (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). All the studied soil samples had a higher Ni concentration than the threshold values beyond which sewage sludge spreading is not authorized in France (50% for Cr, and 25 % for Cu, Table 1).

3.2. Sequential extraction

All the results are reported in Table 3 and Figures 2 and 3.

3.2.1. Reproducibility and heavy metal recovery

The reagent blanks were negligible and no detectable contamination was found (data not shown). Whatever the procedure (*m*GSC or *m*BCR), the sequential extraction reproducibility was good, with a relative standard deviation of less than 14.3% (except for the exchangeable fraction whose concentrations were close to the detection limit). In the present study, the heavy metal recovery ranged from 91 to 109% for the *m*GSC procedure and from 87 to 110% for the *m*BCR procedure.

3.2.2. Heavy metal distribution in soils with the mGSC extraction scheme

Irrespective of the soil and element studied, we noted in all cases that the exchangeable fraction was the smallest fraction while the residual fraction was the largest (Table 3 and Figure 2). Heavy metal concentrations measured for the exchangeable fraction ranged from a value below the analytical detection limit (Cr in LM) to 3.8 mg.kg⁻¹ (Zn in CO). This fraction represented a maximum of 1.7% Cu in CO. The residual fraction ranged from 39.1% (Ni-SR) to 89.6% (Cr-SP). Figure 2 shows two different distributions according to the soils analysed:

- LM, CO and SP had residual fractions of over 56.7%, regardless of the element considered (except for Cu-CO, with 43.2%)
- SR had a residual fraction ranging from 39.1% (Ni) to 56.6% (Zn).

In LM, CO and SP, we also noted that for Cr and Ni the residual fraction was higher than that measured for Cu and Zn. In LM, the residual fraction for Cr and Ni thus represented 81.7% and 88.8%, respectively, as compared to 56.7% and 61.4% for Cu and Zn.

In LM, CO and SP, the distribution order of elements studied in the different fractions, i.e. adsorbed, bound to organic matter, bound to amorphous oxyhydroxides and bound to crystallised oxides, was as follows: Cu>Zn>Cr≈Ni. Hence, in CO, we measured the following Cu distribution for the above-mentioned fractions: 5.5, 27.9, 11.2 and 10.6%. This contrasts with the Ni distribution in the same soil and for the same fractions: 0.8, 8.5, 1.1 and 4.6%. In these different fractions, the main difference between LM, CO and SP concerned the HM fraction bound to organic matter. Regardless of the element considered, this fraction was always higher in CO than in LM and SP, e.g. for Cu, it was 27.9% of the total Cu content in CO as compared to 13.8% in LM and 9.5% in SP.

Concerning HM distributions in SR, we noted that the levels of Cr and Cu bound to organic matter (32.6% and 17.4%, respectively) were higher than the Ni and Zn distributions in the same fraction (4.6 et 8.7%, respectively). The proportion of Cr bound to amorphous oxyhydroxides and crystallised oxides was low (total = 8.5%) as compared to the proportions of Ni, Cu and Zn (14.3; 20.3 and 22.8%, respectively).

3.2.3. Heavy metal distribution in soils with the mBCR extraction scheme

The water-soluble acidic exchangeable fraction was the smallest fraction with respect to the four elements and four soils studied (Table 3, Figure 3). It was below the detection limit for Cr and Cu in SP and only 4.8 and 4.3% for Cu and Zn in CO.

The HM fraction bound to iron and manganese oxyhydroxides ranged from 0.4% for Cr in LM to 20.7% for Cu in SP. In the LM, CO and SP soils, we observed marked variations between elements, with lower levels of chrome and nickel bound to iron and manganese oxyhydroxides as compared to Cu and Zn. In LM, for the same elements, we noted 0.4% Cr and 2% Ni, with 14.8% Cu and 5.8% Zn. In the SR andosol, the HM fraction bound to iron and manganese oxyhydroxides was low, ranging from 0.5% for Cu to 4.1% for Zn.

The proportion of Cr, Cu, Ni and Zn elements belonging to the oxidisable fraction in the SR andosol was always higher than that in the three other soils. We thus noted that 18.3% of Ni occurred in the organic matter and sulfide fractions, whereas the proportion was only 2.7% in SP, 1.4% in LM and 0.7% in CO.

For the four elements, the residual fraction was the main fraction in all of the studied soils. In CO, for instance, it ranged from 67.3% for Cu and 97.9% for Ni.

4. Discussion

4.1. Comparison of the two sequential extraction procedures

There were some similarities in our results obtained with the two sequential chemical extraction procedures (*m*GSC and *m*BCR). According to both procedures, the exchangeable fractions were the smallest fractions with respect to the distribution of the four HM (except for Zn-CO and Zn-SP). Moreover, both procedures indicated that the residual fraction in the four studied soils had the highest Cr, Cu, Ni and Zn contents.

We checked the above trends by comparing the results obtained with the two procedures (Table 4). Certain fractions were pooled. The sum of the exchangeable and adsorbed fractions determined by the *m*GSC procedure was thus compared to the exchangeable, acid and water soluble fraction determined by the *m*BCR procedure. We also summed the amorphous oxyhydroxide and crystalline oxide fractions of the *m*GSC procedure for comparison with the Fe and Mn oxyhydroxide fraction of the *m*BCR procedure.

4.1.1. Exchangeable and adsorbed fraction

In LM and CO, the statistical results indicated very close agreement between the two procedures (Table 4, for each element, values followed by different letters in the same column were significantly different at $\alpha = 5\%$). In SR and SP, the extraction results obtained by the two procedures were not identical (except for Ni-SR and Zn-SP). However, the results obtained by the two approaches for Cu and Zn (SR) and Cr and Ni (SP) were relatively close, e.g. for Ni-SP, the *m*GSC procedure indicated that the sum of the exchangeable and adsorbed fractions was $9.7 \pm 0.08 \text{ mg.kg}^{-1}$, as compared to $8.5 \pm 0.1 \text{ mg.kg}^{-1}$ for the *m*BCR procedure.

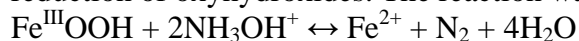
4.1.2. Fraction bound to organic matter

We noted significant differences between the two procedures with respect to HM fractions bound to organic matter. The measured concentrations were only identical for the following HM combinations: Ni and Zn in LM and Cu and Zn in SR. All the other compared results were significantly different, with ratios (concentration measured by the *m*GSC procedure/concentration measured by the *m*BCR procedure) ranging from 0.28 for Cr-LM to 12 for Ni-CO. Two different approaches were used to characterize the organic matter fraction (Doelsch et al., 2006b). For *m*BCR, the organic matter was broken down by oxidation, whereas an alkaline complexing agent was used with the *m*GSC protocol. Moreover, the HM speciation order differed in the two sequences (before the reducible fraction for the *m*GSC procedure and after this fraction for the *m*BCR procedure), which could substantially alter the results (Kim and McBride, 2006). This suggests that these two procedures determine HM fractions bound to different organic matter phases, i.e. "easily extractible" organic matter with the *m*GSC procedure and a "pseudo-total" fraction with the *m*BCR procedure.

4.1.3. Fraction bound to Fe and Mn oxyhydroxides

There was little agreement in the results obtained by the two procedures for this fraction. As shown in Figure 4 for LM and SR, the four HM fractions bound to Fe and Mn oxides determined by the *m*GSC procedure were markedly larger than those measured with the *m*BCR procedure. The ratios (concentration measured by the *m*GSC procedure/concentration measured by the *m*BCR procedure) ranged from 1.5 to 46.9 in LM and 4.1 to 81 in SR.

The dissolution method used for the two procedures involved hydroxylammonium chloride reduction of oxyhydroxides. The reaction was as follows:



Based on the solution volumes and concentrations and on the stoichiometry of the previous reaction, we calculated that:

- for the *m*GSC procedure, 75 mmole of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ could potentially dissolve 37.5 mmole of iron

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- for the mBCR procedure, 20 mmole of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ could potentially dissolve 10 mmole of iron

Iron contents in the studied soils were as follows:

SR: 13.6% Fe_2O_3 = 9.5% Fe, or $n_{\text{Fe}} = 1.7$ mmole iron.g⁻¹ soil

LM: 20.8% Fe_2O_3 = 14.6% Fe, or $n_{\text{Fe}} = 2.6$ mmole iron.g⁻¹ soil

CO: 21.4% Fe_2O_3 = 15% Fe, or $n_{\text{Fe}} = 2.7$ mmole iron.g⁻¹ soil

SP: 25.1% Fe_2O_3 = 17.6% Fe, or $n_{\text{Fe}} = 3.2$ mmole iron.g⁻¹ soil

Although all of the iron detected was not necessarily in oxyhydroxide form (e.g. presence of Fe in clays or primary minerals), the hydroxylamine content was likely not a limiting factor, so the results obtained by the two procedures should be close. We used hydroxylammonium chloride to extract the fraction bound to Fe and Mn oxyhydroxides. This reagent was thoroughly tested by Chao and Zhou (1983), who showed that, when combined with HCl, this reagent can selectively extract amorphous oxyhydroxides. Hydroxylammonium chloride is also used in the mGSC procedure to determine the proportion of HM bound to crystallised oxyhydroxides (Hall et al., 1996b), but in more reducing conditions (1 mol.l⁻¹ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% CH_3COOH at 90°C) than for the amorphous oxyhydroxide fraction (0.25 mol.l⁻¹ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 0.05 mol.l⁻¹ HCl at 60°C). Hydroxylammonium chloride is also used in the mBCR procedure, but at lower concentration and temperature than applied for the mGSC procedure, i.e. 0.5 mol.l⁻¹ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH = 2, with HNO_3 at 25°C. Under these conditions, it would not be possible to selectively dissolve an iron oxyhydroxide fraction from a given soil sample. Hence, the HM fraction bound to Fe and Mn oxyhydroxides determined by the mBCR procedure (Figure 4) was always (except for Cu-LM) smaller than that bound to amorphous oxyhydroxides as determined by the mGSC procedure.

Many reagents have been proposed in the literature to extract the HM fraction bound to oxyhydroxides and Fe and Mn oxides. For sediments, for instance, a very complete sequential extraction procedure has been proposed for in-depth determination of the different forms of iron present (Poulton and Canfield, 2005). These authors thus make a distinction between iron bound to carbonates, easily reducible oxyhydroxides (ferrihydrite and lepidocrocite), reducible oxides (goethite, hematite and akaganeite), magnetite, relatively nonreactive silicates (nontronite, chlorite, biotite, glauconite), pyrite and nonreactive silicates. Sequential chemical extraction procedures tailored to the specificities of tropical soils, which have high iron (Silveira et al., 2006) and manganese (Neaman et al., 2004a; Neaman et al., 2004b) oxide contents, have only recently been proposed. The reagents used in these procedures are, however, not compatible with HM fractionation studies. The TAMM reagent (ammonium oxalate + ascorbic acid), which is used to extract amorphous iron oxides, is only selective in the absence of magnetite and organic compounds. Moreover, oxalate can form complexes that precipitate with some trace elements (Benitez and Dubois, 1999a; Elliott and Herzig, 1999; Strathmann and Myneni, 2004). We therefore did not use this reagent. The CDB (citrate-bicarbonate-dithionite) reagent is commonly used to selectively dissolve crystalline iron oxides, but it also has some drawbacks. Sulphide formation and precipitation can entrain trace elements during the reaction. Some authors have also reported a risk of Zn contamination (Cornu and Clozel, 2000).

A comparison of the two extraction procedures, Figure 4, that we used highlighted that a large HM fraction bound to iron oxyhydroxides was quantified in the residual fraction by the mBCR procedure. This was also previously noted in an assessment of the BCR procedure for HM extraction in European volcanic soils (Hernandez-Moreno et al., 2007). This could have an impact from an environmental standpoint. Indeed, the residual fraction is considered to be nonreactive with respect to HM dynamics, while the fraction bound to Fe and Mn oxyhydroxides may be modified by physicochemical processes in the medium (acidification,

reduction). This indicates that the mGSC is more suitable than the mBCR procedure for HM fractionation in the tropical soils that we studied.

4.1.4. Residual fraction

Only Cr concentrations in the residual fraction were identical in LM, SR and SP soils according to the results of both procedures. However, we obtained quite comparable results when comparing the sum of HM in the residual fraction and in fractions bound to oxides. As shown in Figure 5 for LM and SR, the results obtained by the two procedures were statistically comparable for six out of the eight tested elements. The concentrations obtained for Ni-SR and Cu-SR were very close and within the same range. This seems to confirm that the residual fraction determined by the *mBCR* procedure contained primary minerals, but also some Fe and/or Mn oxides that could not be dissolved during the previous extraction stage.

5. Conclusion

In-depth HM speciation studies are essential for the volcanic soils of Réunion because of the toxic potential of these elements. We thus used two sequential chemical extraction procedures (mBCR et mGSC) to determine HM fractionation patterns in four soils representative of the soil diversity on this island. The consistency of the results obtained by these two procedures indicated that the exchangeable fraction was the smallest fraction (less than 5% of the total content) with respect to all of the elements and soils studied. The results also indicated that the residual fraction was the largest fraction for the four studied elements (39-97.9% of the total Cu, Cr, Ni and Zn contents).

However, contradictory results were obtained for fractions bound to organic matter, oxides and oxyhydroxides. A comparison of the results obtained for this latter fraction indicated that a large fraction of HM bound to iron oxyhydroxides was quantified in the residual fraction by the mBCR procedure. This could have an impact on the results since the residual fraction is considered to be nonreactive with respect to HM dynamics, whereas the fraction bound to Fe and Mn oxyhydroxides can be affected by physicochemical acidification/reduction type modifications in the medium. This indicated that the mGSC procedure is more suitable for assessing HM fractionation patterns in the tropical volcanic soils that we studied. The HM fraction bound to iron and manganese oxyhydroxides was indeed more efficiently determined by this procedure. This is a crucial feature when analysing tropical soils as they have especially high levels of these minerals, which in turn can potentially bear heavy metals.

Acknowledgements

This work was financially supported by ADEME under project no. 0475C0013 and the European Community (FEOGA) and the French Réunion Region.

References

- Abchir, A.M. et al., 1998. Huge hydrothermal explosive activity on Piton de la Fournaise, Reunion Island : The Bellecombe Ash Member, 2700 BC. In: R. Casale, M. Fytikas, G. Sigvaldasson and G. Vougioukalakis (Editors), The European Laboratory Volcanoes, Proceedings of the 2nd workshop. European Commission, Santorini - Greece, pp. 447 - 455.
- Albarède, F. et al., 1997. The geochemical regimes of Piton de la Fournaise volcano (Réunion) during the last 530 000 years. *Journal of Petrology*, 38(2): 171-201.
- Anderson, R.A., 1989. Essentiality of chromium in humans. *Science of the Total Environment*, 86(1/2): 75-81.
- Basile-Doelsch, I. et al., 2005. Mineral control of soil organic carbon dynamic in an allophanic soil (La Réunion). *European Journal of Soil Science*, 56(6): 689-703.
- Basile-Doelsch, I. et al., Mineral control of carbon pools in a soil horizon. *Geoderma*, In press.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M. and Boudot, J., 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 301: 251-261.
- Benitez, L.N. and Dubois, J.P., 1999a. Evaluation of ammonium oxalate for extracting metallic trace elements in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75(3): 261-273.
- Benitez, L.N. and Dubois, J.P., 1999b. Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 74(1-4): 289-303.
- Bertsch, P.M. and Hunter, D.B., 2001. Applications of synchrotron-based X-ray microprobes. *Chemicals Reviews*, 101(6): 1809-1842.
- Brigatti, M.F. et al., 2000. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. *Applied Geochemistry*, 15(9): 1307-1316.
- Cances, B. et al., 2005. XAS evidence of As(V) association with iron oxyhydroxides in a contaminated soil at a former arsenical pesticide processing plant. *Environmental Science & Technology*, 39(24): 9398-9405.
- Chao, T.T. and Zhou, L., 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 225-232.
- Charlet, L. and Manceau, A.A., 1992. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface : II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(2): 443-458.
- Cornu, S. and Clozel, B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*, 7(3): 179-189.
- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G. and Ryan, J.A., 2005. Methods for Speciation of Metals in Soils: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 34(5): 1707-1745.
- Denaix, L., Lamy, I. and Bottero, J.Y., 1999. Structure and affinity towards Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158(3): 315-325.
- Doelsch, E. et al., 2006a. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7602-7608.
- Doelsch, E., Deroche, B. and Van de Kerchove, V., 2006b. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean). *Chemosphere*, 65(2): 286-293.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- Doelsch, E., Saint Macary, H. and Van de Kerchove, V., 2006c. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion). *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3): 194-197.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., 2006d. Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean). *Geoderma*, 134(1-2): 119-134.
- Elliott, H.A. and Herzig, L.M., 1999. Oxalate Extraction of Pb and Zn from Polluted Soils: Solubility Limitations. *Journal of Soil Contamination*, 8(1): 105-116.
- FAO, 1998. World reference base for soil resources. World soil resources reports, 84. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, vii, 88 pp.
- Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67(1-2): 55-71.
- Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S. and Nakamura, H., 1995. Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Analytica Chimica Acta*, 317(1-3): 195-206.
- Gasser, U., Juchler, S., Hobson, W. and Sticher, H., 1995. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science*: 187-195.
- Genevini, P.L. and Adani, F., 1997. Heavy metal content in selected European commercial composts. *Compost Science & Utilization*, 5(4): 31.
- Gräber, I., Hansen, J. and Olesen, S., 2005. Accumulation of Copper and Zinc in Danish Agricultural Soils in Intensive Pig Production Areas. *Danish Journal of Geography*, 105(2): 15-22.
- Hall, G.E.M., Gauthier, G., Pelchat, J.-C., Pelchat, P. and Vaive, J.E., 1996a. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 11: 787-796.
- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R. and Hoashi, M., 1996b. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration*, 56: 59-78.
- Hernandez-Moreno, J.M., Rodriguez-Gonzalez, J.I. and Espino-Mesa, M., 2007. Evaluation of the BCR sequential extraction for trace elements in European reference volcanic soils. *European Journal of Soil Science*, 58(2): 419-430.
- Jondreville, C., Revy, P.S., Jaffrezic, A. and Dourmad, J.Y., 2002. Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'Homme et l'environnement. *INRA Prod. Anim.*, 15(4): 147-165.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Fla., 413 pp.
- Kaupenjohann, M. and Wilcke, W., 1995. Heavy metal release from a serpentine soil using a pH-stat technique. *Soil Science Society of America Journal*, 59: 1027-1031.
- Kim, B. and McBride, M.B., 2006. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 144(2): 475-482.
- Koleli, N., 2004. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. *Chemosphere*, 57(10): 1473-1478.
- Kotas, J. and Stasicka, Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3): 263-283.
- Manceau, A., Marcus, M.A. and Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: P. P. Fenter and N.C. Sturchio (Editors), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, DC., pp. 341-428.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E. and Marmiroli, N., 2003. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil*, 250(2): 249-257.
- Marcato, C.E., Pinelli, E., Pouech, P., Winterton, P. and Guiresse, M., 2008. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. *Bioresource Technology*, 99(7): 2340-2348.
- Martin, J.M., Nirel, P. and Thomas, A.J., 1987. Sequential extraction techniques: Promises and problems. *Marine Chemistry*, 22(2-4): 313-341.
- Martinez Cortizas, A. et al., 2003. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. *Geoderma*, 117(3-4): 215-224.
- Menzi, H. and Kessler, J., 1998. Heavy metal content of manures in Switzerland. In: J.M.a.M.-N. Maudet (Editor), 8th international Conference on the FAO ESCORENA Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture. CEMAGREF, Rennes, pp. 495-506.
- Morin, G. et al., 2001. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *American Mineralogist*, 86: 92-104.
- Neaman, A., Mouele, F., Trolard, F. and Bourrie, G., 2004a. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations. *Applied Geochemistry*, 19(6): 973-979.
- Neaman, A., Waller, B., Mouele, F., Trolard, F. and Bourrie, G., 2004b. Improved methods for selective dissolution of manganese oxides from soils and rocks. *European Journal of Soil Science*, 55(1): 47-54.
- Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Williams, J.R. and Unwin, R.J., 1999. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology*, 70(1): 23-31.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C. and Chambers, B.J., 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311(1-3): 205-219.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D.K. and Coleman, R.G., 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the franciscan complex of California. *American Journal of Science*, 304: 67-101.
- Palumbo, B. et al., 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma*, 95(3-4): 247-266.
- Parfitt, R.L., 1990. Allophane in New Zealand - A Review. *Australian Journal of Soil Research*, 28: 343-360.
- Payet, N., Moussard, G., Van de Kerchove, V. and Doelsch, E., 2008. Composts de déchets verts urbains réunionnais : origine des concentrations élevées en Eléments Traces Métalliques (ETM), Chambre d'Agriculture de La Réunion - Cirad.
- Payne, G.G., Martens, D.C., Kornegay, E.T. and Lindemann, M.D., 1988. Availability and form of copper in three soils following eight annual applications of copper-enriched swine manure. *Journal of Environmental Quality*, 17(4): 740-746.
- Poulton, S.W. and Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214(3-4): 209-221.
- Ravel, B. and Newville, M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4): 537-541.
- Ressler, T., Wong, J., Roos, J.W. and Smith L., I., 2000. Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl)manganese

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 34(6): 950-958.
- Revy, P.S., Jondreville, C., Dourmad, J.Y. and Nys, Y., 2003. Le zinc dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel et risque potentiel pour l'environnement. *INRA Prod. Anim.*, 16(1): 3-18.
- Sager, M., 2007. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(6): 1383-1390.
- Salt, D.E., Prince, R.C. and Pickering, I.J., 2002. Chemical speciation of accumulated metals in plants: evidence from X-ray absorption spectroscopy. *Microchemical Journal*, 71(2-3): 255-259.
- Scheinost, A.C., Kretzschmar, R. and Pfister, S., 2002. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environmental Science & Technology*, 36(23): 5021-5028.
- Schwertmann, U., Gasser, U. and Sticher, H., 1989. Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1293-1297.
- Shaffer, R.E., Cross, J.O., Rose-Pehrsson, S.L. and Elam, W.T., 2001. Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*, 442(2): 295-304.
- Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H. and Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5): 739-753.
- Silveira, M.L., Alleoni, L.R.F., O'Connor, G.A. and Chang, A.C., 2006. Heavy metal sequential extraction methods--A modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64(11): 1929-1938.
- Soubrand-Colin, M., Bril, H., Néel, C., Courtin-Nomade, A. and Martin, F., 2005. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *Canadian Mineralogist*, 43(3): 1077-1091.
- Soubrand-Colin, M., Neel, C., Bril, H., Grosbois, C. and Caner, L., 2007. Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol-Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. *Geoderma*, 137(3-4): 340-351.
- Strathmann, T.J. and Myneni, S.C.B., 2004. Speciation of aqueous Ni(II)-carboxylate and Ni(II)-fulvic acid solutions: Combined ATR-FTIR and XAFS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17): 3441-3458.
- Sumner, M.E., 2000. *Handbook of soil science*. CRC Press, Boca Raton, Fla, 1 v. (various pagings) pp.
- Sutton, A.L., Nelson, D.W., Mayrose, V.B. and Kelly, D.T., 1983. Effect of copper levels in swine manure on corn and soil. *Journal of Environmental Quality*, 12(2): 198-203.
- Ure, A.M. and Davidson, C.M., 2001. *Chemical speciation in the environment*. Blackwell Science, Oxford ; Malden, MA, xvi, 452 pp.
- Veeken, A. and Hamelers, B., 2002. Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. *Science of The Total Environment*, 300(1-3): 87-98.
- Wei, Y.-L., Lee, Y.-C. and Hsieh, H.-F., 2005. XANES study of Cr sorbed by a kitchen waste compost from water. *Chemosphere*, 61(7): 1051-1060.
- Wilcke, W., Kretzschmar, S., Bundt, M., Saborío, G. and Zech, W., 1998. Aluminum and heavy metal partitioning in A horizons of soils in Costa Rican coffee plantations. *Soil Science*, 163(6): 463-471.

Figure captions

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

Figure 1: Location of Réunion and (inset) location of studied soils. LM: La Mare (nitisol), CO: Les Colimaçons (andic cambisol), SR: Sainte Rose (silic andisol) and SP: Saint-Pierre (haplic cambisol).

Figure 2: Distribution of Cr, Ni, Cu and Zn in each step of the *m*GSC sequential extraction procedure for the (a) nitisol (LM), (b) andic cambisol (CO), (c) silic andisol (SR) and (d) cambisol (SP).

Figure 3: Distribution of Cr, Ni, Cu and Zn in each step of the *m*BCR sequential extraction procedure for the (a) nitisol (LM), (b) andic cambisol (CO), (c) silic andisol (SR) and (d) cambisol (SP).

Figure 4: Comparison of mean concentrations ($n = 4, \pm \text{SD}$) of heavy metals bound to Fe and Mn oxyhydroxides and oxides in (a) LM and (b) SR soils.

Figure 5: Comparison of mean concentrations ($n = 4, \pm \text{SD}$) of heavy metals bound to oxyhydroxides and to the residual fraction in (a) LM and (b) SR soils. Summed fractions marked with an asterisk are not significantly different ($\alpha = 5\%$).

Table captions

Table 1: Location and characteristics of the studied soils.

Table 2: Operating conditions required in the *m*BCR and *m*GSC sequential extraction procedures for 1 g of air-dried soil.

Table 3: Mean HM concentrations ($n = 4, \pm \text{SD}$) for each step of the *m*GSC and *m*BCR sequential extraction procedures.

Table 4: Comparison of mean HM concentrations ($n = 4, \pm \text{SD}$) determined with the *m*GSC and *m*BCR procedures. For each element, values followed by different letters are significantly different ($\alpha = 5\%$).

Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube

Clément Levard,^{*,†,‡} Jerome Rose,^{†,‡} Armand Masion,^{†,‡} Emmanuel Doelsch,[§] Daniel Borschneck,[†] Luca Olivi,[¶] Christian Dominici,[#] Olivier Grauby,[|] Joseph C. Woicik, and Jean-Yves Bottero^{†,‡}

CEREGE, Aix-Marseille UniVersity, Europoˆle de L'Arbois, 13545 Aix en P., France, CNRS, CEREGE (UMR-6635, FR ECCOREV), Europoˆle de L'Arbois, 13545 Aix en P., France, CIRAD, EnVironmental Risks of Recycling Research Unit, Aix-en-P., F-13545 France, ELETTRA, Synchrotron Light Source, 34012 Trieste, Italy, CP2M, Aix-Marseille UniVersity, AV. Escadrille Normandie NIEMEN, 13397 Marseille, France, CINAM, Campus de Luminy, 13288 Marseille, France, and NIST, Gaithersburg, Maryland 20899

Over the past two decades, there has been an increasing interest in non-carbon-based nanotubes and their unique properties, and a variety of nanotubular materials have been obtained.¹ The syntheses usually involve elaborate protocols,² often yielding only small amounts of the desired material. This recurrent problem is a major impediment for the characterization of these materials and thus their subsequent industrial applications. In a recent study describing the growth mechanisms of aluminogermanate nanotubes,³ the authors underlined the challenges caused by low nanotube concentrations and consequently non-optimal analysis conditions. These aluminogermanate nanophases are structural analogues to imogolite ($\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$), a naturally occurring aluminosilicate nanotube (Figure 1), which is readily synthesized by coprecipitation of aluminum and silicon monomers at millimolar initial concentrations.⁴ Attempts to synthesize imogolite from more concentrated (decimolar) solutions failed,⁵ and allophane is obtained instead (same chemical composition but with a spherical structure).⁶ In the present paper, we report a simple synthesis leading to a ca. 100-fold increase of the concentration of the aluminogermanate imogolite-like nanotubes, thus providing the possibility to circumvent some concentration related analytical difficulties. Aluminogermanate and aluminosilicate compounds were synthesized by coprecipitation of aluminum and silicon monomers, from initial decimolar concentrations, in aqueous solution and partially or totally substituting silicon with germanium (Supporting Information (SI)). These compounds were compared to two reference phases: Ge-imogolite ($[\text{Al}]_0$) 0.002 mol \cdot L⁻¹),^{3,8,9} and Si-allophane ($[\text{Al}]_0$) 0.1 mol \cdot L⁻¹).⁶ The “low concentration” synthesis in 500 mL yielded 60 mg of the reference Geimogolite. As expected, much larger quantities of AlGex (x) the substitution level) were obtained for the same reaction volume with $[\text{Al}]_0$) 0.1 mol \cdot L⁻¹: typically 5 g of AlGex aluminogermanates were synthesized, that is, 85 times the mass of the Ge-imogolite reference.

With up to 20% Si substitution ($\text{AlGe}_{0.05}$ and $\text{AlGe}_{0.2}$), the XRD patterns displayed two broad diffusion bands at 2.3 and 3.4 Å (Figure 2b,c), thus showing the presence of poorly crystallized phases. At 50 and 100% substitution (Figure 2d,e), the XRD patterns for $\text{AlGe}_{0.5}$, AlGe_1 , and the reference are very similar, the diffraction bands of the samples being even better defined than for the Ge-imogolite reference. There are two remarkable reflections, one at 8.5 Å assigned to the (001) plane, consistent with a fiber structure, the other at 31-32 Å (AlGe_1) attributed to the overall packed structure(100).⁹ With increasing Ge incorporation, the most striking feature of the IR spectra (see SI) was the gradual increase of the band at 690 cm^{-1} , characteristic of the fiber structure of imogolite.¹⁰ TEM (Figure 3) gave additional evidence of the fiber structure of the aluminogermanate AlGe_1 . The image analysis revealed an average diameter of 3.03 (0.11 nm corresponding to 36 Al atoms in the circumference.¹¹ The small standard deviation indicated a very homogeneous diameter size distribution. The increase of the substitution level is accompanied by an evolution of the structure at the

nanometer scale. The question arising at this point is whether this evolution stems from modifications in the coordination sphere of germanium. There was no visible difference between the EXAFS spectra of the Al(Ge)0.05 and the Al(Ge)1 samples, and they were superimposable with the “millimolar” Ge-imogolite reference (Figure 4 and SI). All spectra could be fitted using the same structural parameters (SI) and, in particular, 5.7 (± 0.8 Al atoms surround Ge. This coordination fits exactly the Ge local structure proposed from an ab initio simulation of the aluminogermanate structure¹² and corresponds to the Si environment in natural imogolite⁷ (SI). Ge is in the same binding environment as in the Ge-imogolite reference, regardless of substitution. The observed structural changes are thus not linked to a modified Ge speciation but appear as a consequence of an increasing number of well-defined Ge-imogolite domains in the structure. The multimethod characterization carried out on our aluminogermanate phases indicates that, only at high Ge contents, single-walled nanotubes with a well-organized imogolite-type structure are formed (Al₂GeO₃(OH)₄). Our simple and environment friendly synthesis method yielded ample amounts of material while retaining the structural and textural parameters (atomic environment and diameter) determined from millimolar syntheses.^{3,8,9,13} The ease and effectiveness of our nanotube production protocol will facilitate the development of industrial applications for these materials, and they may as well stimulate the interest for the development of simplified synthesis protocols for nanophases in general.

Acknowledgment. This work was financially supported by ADEME under Project No. 0475C0013. Use of the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886. We deeply acknowledge F. Martin for reference compounds.

Supporting Information Available: Detailed synthesis protocol and IR and EXAFS data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) (a) Nakamura, H.; Matsui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2651. (b) Souza-Filho, A. G.; Ferreira, O. P.; Santos, E. J. G.; Mendes-Filho, J.; Alves, O. L. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2099. (c) Tenne, R.; Margulis, L.; Genut, M.; Hodes, G. *Nature* **1992**, *360*, 444. (d) Wu, G.; Zhang, L.; Cheng, B.; Xie, T.; Yuan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5976. (e) Xiao, F.; Yoo, B.; Lee, K. H.; Myung, N. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10068. (f) Yu, T.; Park, J.; Moon, J.; An, K.; Piao, Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14558.
- (2) (a) Lisiecki, I.; Sack-Kongehl, H.; Weiss, K.; Urban, J.; Pileni, M. P. *Langmuir* **2000**, *16*, 8802. (b) Liu, Z. W.; Bando, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 303. (c) Wang, C.-C.; Kei, C.-C.; Yu, Y.-W.; Perng, T.-P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1566. (d) Zhao, A. W.; Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Gao, T.; Sun, S. H.; Pang, Y. T. *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 537.
- (3) Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6820. (4) (a) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 462. (b) Wada, S.-I.; Eto, A.; Wada, K. *J. Soil Sci.* **1979**, *30*, 347.
- (5) Nakanishi, R.; Wada, S.-I.; Suzuki, M.; Maeda, M. *J. Fac. Agr. Kyushu U.* **2007**, *52*, 147.
- (6) (a) Denaix, L.; Lamy, I.; Bottero, J. Y. *Colloid Surf. A* **1999**, *158*, 315. (b) Montarges-Pelletier, E.; Bogenez, S.; Pelletier, M.; Razafitianamaharavo, A.; Ghanbaja, J.; Lartiges, B.; Michot, L. *Colloid Surf. A* **2005**, *255*, 1.
- (7) Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russel, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *240*, 187.
- (8) Wada, S.-I.; Wada, K. *Clay Miner.* **1982**, *30*, 123.
- (9) Mukherjee, S.; Bartlow, V. M.; Nair, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4900.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

- (10) (a) Farmer, V. C.; Fraser, A. R. In *Synthetic Imogolite, A Tubular Hydroxylaluminium Silicate*; Mortland, M. M., Farmer, V. C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1979. (b) Russel, J. D.; McHardy, W. J.; Fraser, A. R *Clay Miner.* **1969**, 8, 87.
 (11) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 033401.
 (12) Alvarez-Ramirez, F. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 125421.
 (13) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. *ACS Nano* **2007**, 1, 393.

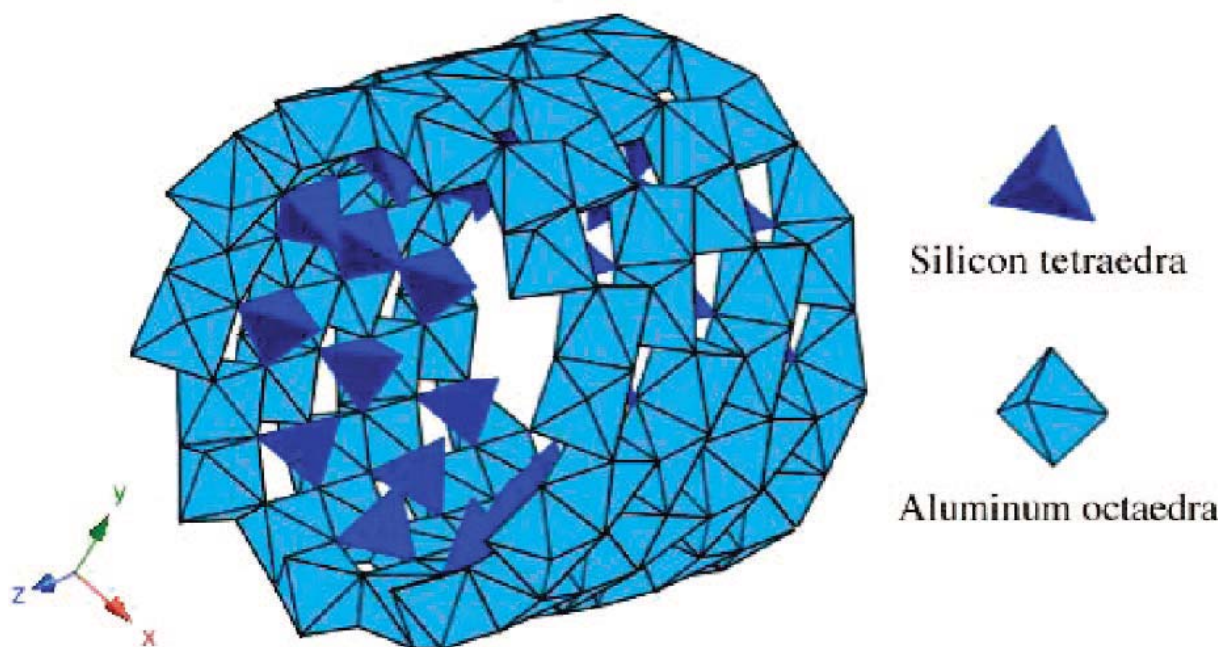


Figure 1. Structure of imogolite (\emptyset) 2 nm, L) few tens to several hundred of nanometers). Imogolite is composed of a curved gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) layer on the outer surface and Si monomers linked to 6 Al inside the tube.

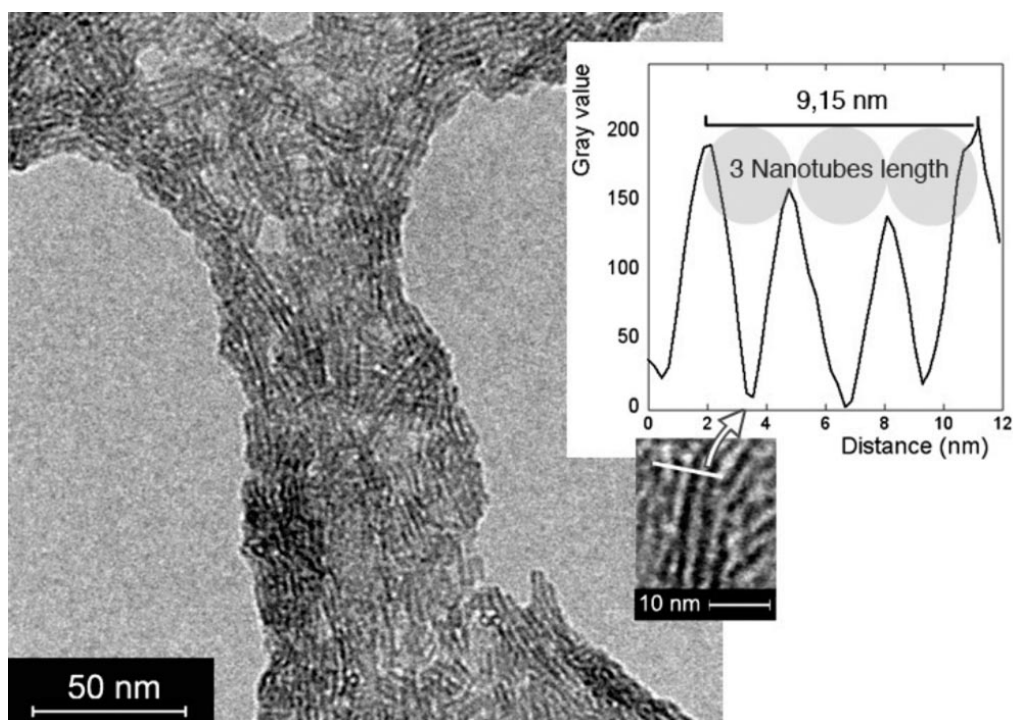


Figure 3. TEM picture of Al(Ge)1 synthesized from a decimolar concentration.

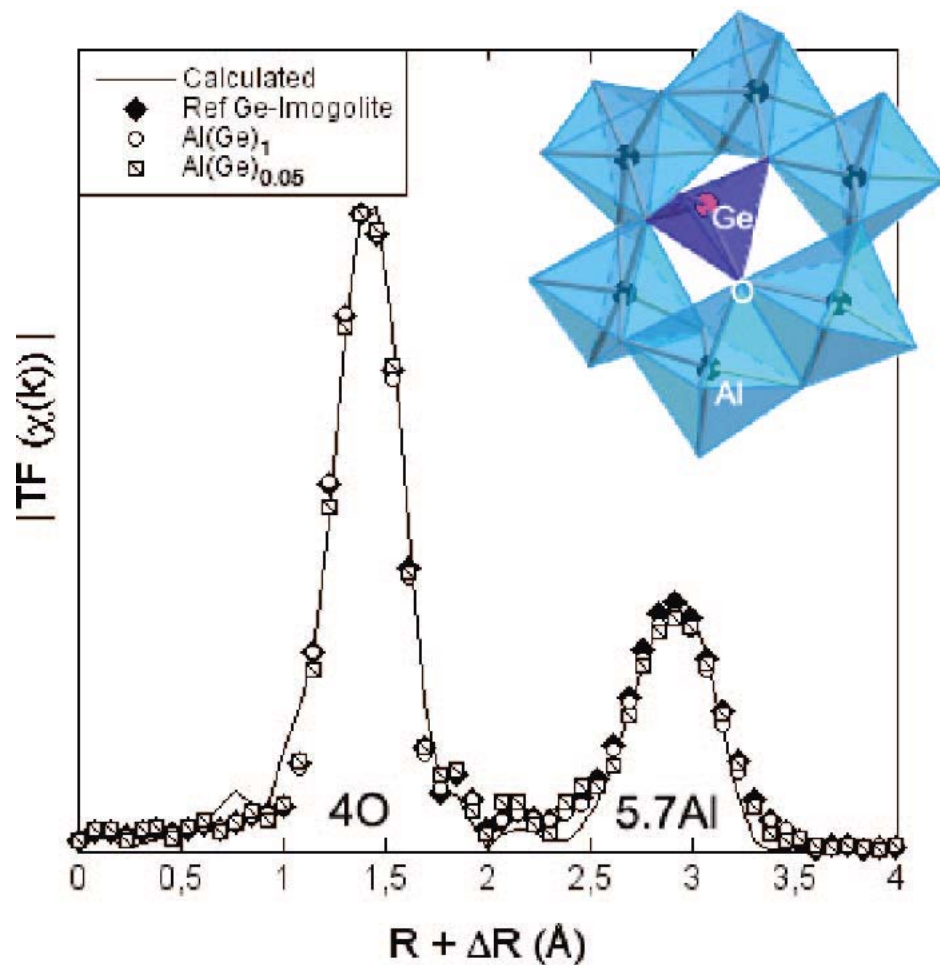


Figure 4. Pseudoradial distribution function of Al(Ge)1 synthesized from a decimolar concentration and comparison with the Ge-imogolite reference synthesized from a millimolar concentration.

Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (Ile de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques ?

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PREVUES

Probing the Zn speciation in pig slurry via a combination of sequential extraction, size fractionation and X-Ray absorption Spectroscopy

S. Legros^{1*}, E. Doelsch¹, A. Masion², J. Rose², O. Proux³, J-L. Hazemann⁴, H. Saint-Macary⁵ and J-Y. Bottero²

Growth mechanisms of self-assembly aluminogermanate nanotubes of highly monodisperse diameter size.

Clément Levard^{†*Δ}, Jérôme Rose^{†Δ}, Armand Masion^{†Δ}, Emmanuel Doelsch[‡], Antoine Thill, Perrine Maillet, Olivier Spalla, Fabio Ziarelli, Luca Olivi[#], Andrea Cognigni[#], Olivier Grauby^{††}, Jean-Yves Bottero^{†Δ}.

Ni speciation within an andosol: an original lab approach

Clément Levard^{†*Δ}, Emmanuel Doelsch[‡], Jérôme Rose^{†Δ}, Armand Masion^{†Δ}, Isabelle Basile-Doelsch^{†Δ}, Olivier Proux, Jean-Louis Hazemann, Daniel Borschneck^{†Δ}, Jean-Yves Bottero^{†Δ}.

Short-term effect of organic wastes incubation on heavy metal behavior in tropical soils

Emmanuel Doelsch, Armand Masion, Olivia Wojciechowicz, Géraud Moussard and Claire Chevassus-Rosset

Thèse de Clément Levard, soutenance prévue fin 2008

Rôle des nano-particules naturelles dans le transfert des métaux dans les andosols de l'île de La Réunion

Thèse de Samuel Legros, soutenance prévue fin 2008

Impact environnemental de l'épandage de déchets organiques sur les sols réunionnais : spéciation et modélisation du comportement des éléments traces métalliques (ETM).